Altersbestimmungen an einigen Gesteinsproben des Simplon- und des Mont-Blanc-Tunnels nach der Kalium-Argon-Methode

von

Pius Menge

aus Hüpstedt/Thür.

Erlangen 1963

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0043

Altersbestimmungen an einigen Gesteinsproben des Simplon- und des Mont-Blanc-Tunnels nach der Kalium-Argon-Methode

Inaugural - Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Pius Menge
aus Hüpstedt/Thür.

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:
27. 11. 1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dekan: Professor Dr. H. Behrens
Berichterstatter: Professor Dr. H.-J. Born
Berichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung.	1
2. Problemstellung.	7
3. Versuchsanordnung.	8
3.1 Apparatur.	9
3.1.1 Teil I.	9
3.1.1.1 Der Ofen zum Ausheizen des Gesteins.	9
3.1.1.2 Die Kohlefallen.	9
3.1.2 Teil II.	10
3.1.2.1 Grobreinigungsteil.	10
3.1.2.2 Feinreinigungsteil.	11
3.1.2.3 Meßteil.	12
3.1.3 Pumpenanlage.	13
4. Versuchsdurchführung.	16
4.1 Argon-Bestimmung.	16
4.1.1 Vorbereitung der Apparatur.	16
4.1.2 Argonmessung.	18
5. Meßbereich der Apparatur.	22
5.1.1 Der Meßbereich des Mc Leod-Manometers.	22
5.2.1 Die Dimensionierung der Apparatur.	23
5.3.1 Der Einfluß des Kaliumgehaltes.	23
6. Kaliumbestimmung.	25
6.1 Kaliumbestimmung nach der Kalignost-Methode.	25
6.2 Kaliumbestimmung mit Hilfe der Gamma-Spektroskopie des K-40.	27
6.2.1 Allgemeines.	27
6.2.2 Apparatur.	28
6.2.3 Vorbereitende Untersuchungen.	29
6.2.4 Versuchsdurchführung.	32

Seite

7. Meßergebnisse. 34
7.1 Simplon. 36
7.1.1 Ergebnisse der Kaliumanalysen. 37
7.1.2 Ergebnisse der Argon-Bestimmung. 38
7.1.3 Errechnetes Alter der Proben des Simplontunnels. 39
7.2 Mont-Blanc. 40
7.2.1 Ergebnisse der Kaliumanalysen. 41
7.2.2 Ergebnisse der Argon-Bestimmung. 42
7.2.3 Errechnetes Alter der Proben des Mont-Blanc-Tunnels. 43
7.2.4 Ergebnisse der Kaliumanalysen mit Hilfe der γ-Spektroskopie. 44
8. Diskussion. 45
8.1 Systematische Fehler der K-Ar-Methode. 45
8.1.1 Argonverlust. 45
8.1.1.1 Diffusion. 45
8.1.1.2 Metamorphe Umwandlungen. 47
8.1.1.3 Entmischung von Mischkristallen. 47
8.1.2 Argonüberschuß. 48
8.1.3 Zerfallskonstante $^{40}_{19}K$ und das Verzweigungsverhältnis. 49
8.2 Fehlerbetrachtung der Kaliumanalysen. 50
8.3 Fehlerbetrachtung der Argon-Bestimmung. 51
8.3.1 Zufällige Fehler. 51
8.3.2 Systematische Fehler. 54
8.4 Diskussion des gefundenen Alters der Proben des Simplontunnels. 57
8.5 Diskussion des gefundenen Alters der Proben des Mont-Blanc-Tunnels. 62
9. Zusammenfassung. 70
10. Literaturverzeichnis. 71
11. Lebenslauf.

1. Einleitung.

Zahlreiche Altersbestimmungen, die sich geologischer oder biologischer Methoden bedienen, sind schon sehr lange bekannt. Als Beispiele seien genannt:

1. die Jahresringe der Bäume,
2. die Pollenanalyse,
3. die Jahresschichtung von Kalkriffen,
4. die Altersbestimmung auf Grund fossiler Tier- und Pflanzenreste,
5. die Bestimmung durch Sedimentationsschichten in Salzlagern und die in einigen Löß- und Tonschichten.

Seit der Entdeckung der Radioaktivität um die Jahrhundertwende und seit ihrer Entwicklung im Laufe der vergangenen Jahrzehnte sind eine Reihe Altersbestimmungsmethoden neu entwickelt worden, die auf dem radioaktiven Zerfall einiger Elemente aufbauen.
Der radioaktive Zerfall wird nicht durch äußere Umstände beeinflußt, sondern läuft unverändert seit der Entstehung der Isotope ab und ist infolgedessen für Zeitmessungen gut geeignet.
Zur Altersbestimmung sind im Laufe der Zeit folgende Methoden entwickelt worden:

1. Die Blei-Methode, die auf dem Zerfall des Urans und Thoriums basiert.
   Von dieser Methode sind, je nach den gegebenen Verhältnissen, verschiedene Abwandlungen vorgenommen worden.

1.1 Die Blei-α-Methode:
Sie beruht auf der radiometrischen Analyse der Muttersubstanz und einer spektralchemischen Analyse des angesammelten Bleis.

1.2 Die isotopische Blei-Uran-Methode:
Es ist eine verfeinerte Abart von 1.1, bei der eine massenspektrometrische Blei-Analyse vorgenommen wird.

1.3 Die isotopische Blei-Thorium-Methode:
Sie ist analog der Methode 1.2, aber weniger gebräuchlich.

1.4 Die Blei-210-Methode:
Hier handelt es sich um eine Variation der Blei-Uran-Methode, bei der das radioaktive Isotop Blei-210 in der Uran-238-Zerfallsreihe zu Altersbestimmungen herangezogen wird.

1.5 Die Blei-207/Blei-206-Methode:
Hier wird die Differenz zwischen den Zerfallsraten der zwei Uran-Isotope $^{235}_{92}U$ und $^{238}_{92}U$ in ihre Tochtersubstanzen $^{207}_{82}Pb$ und $^{206}_{82}Pb$ ausgenutzt.

Die vorgenannten Methoden zur Altersbestimmung schließen folgende Nuklearprozesse ein:

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{8\,\alpha} {}^{206}_{82}Pb$$

$$^{235}_{92}U \xrightarrow{7\,\alpha} {}^{207}_{82}Pb$$

$$^{232}_{90}Th \xrightarrow{6\,\alpha} {}^{208}_{82}Pb$$

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{7\,\alpha} {}^{210}_{82}Pb \qquad (1)$$

1.6 Eine andere Blei-Methode baut sich auf dem Verhältnis von radiogenem Blei zu Blei-204 auf. Diese Methode unterscheidet sich von der Blei-Uran-Methode dadurch, daß sie nur auf Blei-Mineralien anwendbar ist, die weder Uran noch Thorium enthalten (2).

2. Die Helium-Methode:
Diese Methode basiert auf der Bestimmung des Gehaltes an radiogenem Helium in Uran- und Thorium-Mineralien.

3. Die Methode der pleochroitischen Höfe:
Durch α-Teilchenquellen werden im Mineral Verfärbungen verursacht, die sich je nach der Reichweite der α-Teilchen in konzentrischen Ringen um die Strahlungsquelle anordnen. Aus der α-Teilchenreichweite läßt sich die Natur der Einlagerung feststellen. Wieviel Einlagerung vorhanden ist, ist ungefähr aus der Größe der Höfe abschätzbar. Diese Methode besitzt keine große Genauigkeit.

4. Die Jonium-Methode:
Sie beruht auf dem Zerfall von niedergeschlagenem $^{230}_{90}Th$ (Jonium) in Sedimenten und kann zur Altersbestimmung ozeanischer Sedimente dienen, falls das Jonium beim Sedimentationsprozeß vom Mutternuklid $^{234}_{92}U$ isoliert worden ist.

5. Die Kohlenstoff-14-Methode:
$^{14}_{6}C$ wird in der Atmosphäre durch kosmische Strahlung gebildet und ist radioaktiv.

$$^{14}_{7}N \xrightarrow{(n,p)} {}^{14}_{6}C$$

Die Methode begründet sich auf der kontinuierlichen Absorption von $^{14}_{6}C$ durch lebende Pflanzen. Die Radioaktivität des Kohlenstoffs in der Pflanze oder in dem Material, das aus ihr hervorgegangen ist, ist ein Maß für ihr Alter oder genauer gesagt ein Maß für die Zeit, die seit dem Ableben der Pflanze verstrichen ist. Sie ist auf Proben anwendbar, deren Alter sich bis zu 20000 Jahren erstreckt.

6. Die Tritium-Methode:
Tritium wird in der Atmosphäre durch Neutronen der kosmischen Strahlung aus $^{14}_{7}N$ erzeugt.

$$^{14}_{7}N \xrightarrow{(n,3\alpha)} {}^{3}_{1}H$$

Das Tritium wird auf der Erde durch den Regen niedergeschlagen. Durch Messung der spezifischen Aktivität (weiche ß-Strahlung) kann das Alter von Wasser bestimmt werden und so zwischen Grund- und Regenwasser unterschieden werden.

7. Die Chlor-36-Methode:
$^{36}_{17}Cl$ entsteht ebenfalls durch Neutroneneinwirkung der kosmischen Strahlung.

$$^{35}_{17}Cl \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{36}_{17}Cl$$

Mit dieser Methode kann man bei chlorhaltigen Mineralien feststellen, welche Zeit sie an der Erdoberfläche gelegen haben.

8. Die Rubidium-Strontium-Methode:
Sie baut sich auf dem direkten Zerfall der Muttersubstanz in die Tochtersubstanz auf.

$$^{87}_{37}Rb \xrightarrow{\beta^-} {}^{87}_{38}Sr \qquad (3)$$

Aus dem Mengenverhältnis $^{87}Sr/Rb$ läßt sich das Alter von Gesteinen und Mineralien bestimmen. Die Methode besitzt den Vorteil großer Genauigkeit.

9. Die Rhenium-Osmium-Methode:
Bei dieser Methode wird die Bildung des $^{187}_{76}Os$ aus $^{187}_{75}Re$, das zu 62,9% im natürlichen Rhenium enthalten ist, ausgenutzt.

$$^{187}_{75}Re \xrightarrow{\beta^-} {}^{187}_{76}Os \qquad (3)$$

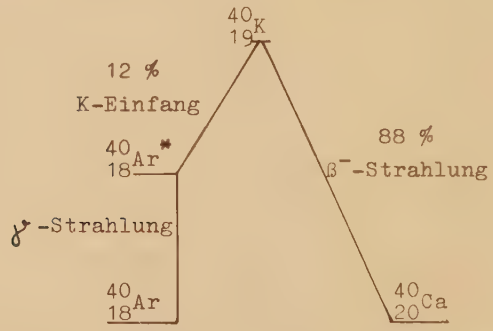
Der Gehalt an $^{187}_{76}Os$ wird durch Aktivierungsanalyse (Neutronenbeschuß) aus dem Gesamtgehalt des Osmiums bestimmt.

10. Zum Schluß sei die in dieser Arbeit verwendete Methode, die Kalium-Argon-Methode, genannt. Sie hat sich in der neueren Zeit als besonders brauchbar erwiesen. Gegenüber den meisten anderen radioaktiven Methoden hat sie einige Vorzüge.

1. Die Halbwertszeit des $^{40}_{19}K$ beträgt $1{,}3.10^9$ Jahre. Sie ist damit groß genug, um Altersbestimmungen auch bei den sehr alten Gesteinen des Archäikums vornehmen zu können.
2. Kalium ist ein Element, das in der Erdrinde recht häufig vertreten und sehr verbreitet ist. Da es einerseits zahlreiche eigene Mineralien wie Kalifeldspat, Kaliglimmer, Sylvin, Carnallit, Kainit u.s.w. bildet und andererseits sehr häufig als Hauptbestandteil, so z.B. in fast allen magmatischen Gesteinen - Granit, Basalt - und in deren Verwitterungsprodukten, den Sedimentgesteinen, auftritt, ist die K-Ar-Methode fast immer anwendbar.

Die ß-Strahlemission des Kaliums ist seit 1905 bekannt (4). Das radioaktive Isotop ist erst 1937 von S m i t h e und H e m m e n d i n g e r (5) durch Messungen, die sie an verschiedenen Kaliumisotopen vorgenommen haben, als $^{40}_{19}K$ erkannt worden. Nach der Entdeckung der Radioaktivität unter Einfang eines Elektrons der K-Schale durch A l v a r e z (6) -- er hat den K-Einfang, der von der Fermischen Elektronentheorie vorausgesagt worden ist, 1937 durch Untersuchungen am Vanadiumisotop-48 bewiesen -- sprach von W e i z s ä c k e r (7) die Vermutung eines dualen Kaliumzerfalls aus, wobei $^{40}_{20}Ca$ durch Elektronenemission - $^{40}_{19}K \xrightarrow{\beta^-} {}^{40}_{20}Ca$ - und $^{40}_{18}Ar$ durch K-Einfang entsteht. Auf Grund dieser Reaktion erklärt von Weizsäcker den hohen $^{40}_{18}Ar$-Gehalt der Atmosphäre. Bei der Annahme, daß alles $^{40}_{18}Ar$ aus $^{40}_{19}K$ entstanden ist, gelangt er zu einem Verzweigungsverhältnis von 0,3 für λ_K/λ_β. B r a m l e y (8) fand dagegen einen wesentlich

kleineren Wert für das Verzweigungsverhältnis mit λ_K/λ_β = 0,01 bis 0,0015. Nachdem 1947 B l e u l e r und G a b r i e l (9) in einer Arbeit das Problem des Verzweigungsverhältnisses wieder aufgegriffen haben, sind in den folgenden Jahren noch sehr viele Arbeiten über die Bestimmung dieses Verhältnisses gemacht worden. Aus dem aufgestellten Zerfallsschema (10) geht hervor, daß $^{40}_{19}K$ zu 88 % unter ß-Strahlenemission in $^{40}_{20}Ca$ übergeht, 12 % bildet durch K-Einfang angeregtes $^{40}_{18}Ar^*$, das sofort unter γ-Strahlung in seinen Grundzustand übergeht.

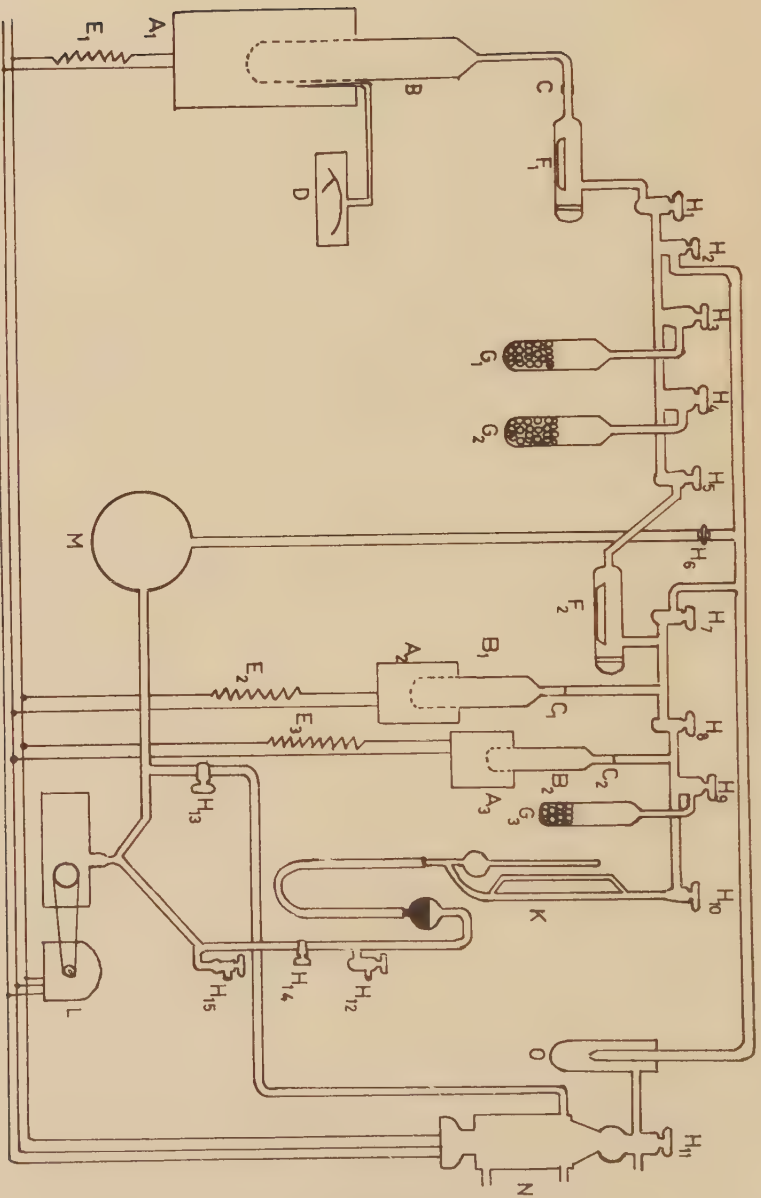


Anfang der fünfziger Jahre sind, nachdem das Problem der Halbwertszeit und des Verzweigungsverhältnisses geklärt war, zahlreiche Altersbestimmungen nach der Kalium-Argon-Methode unternommen worden. Besonders bekannt sind die Arbeiten (11) bis (35).

Die Kalium-Argon-Methode ist bisher zu Altersbestimmungen angewandt worden, die sich auf ein Alter zwischen 10^6 Jahren bis 10^9 Jahren beziehen. Bei den Bestimmungen im Bereich von weniger als 10^6 Jahren treten infolge des kleinen Argongehaltes Schwierigkeiten auf (35).

2. Problemstellung.

Von der Schweizerischen Eidgenössischen Eisenbahngesellschaft sind freundlicher Weise einige Gneisproben aus dem Simplontunnel zur Verfügung gestellt worden. Die Proben wurden von Herrn Professor Dr. A. Bersier vom Geologischen Museum in Lausanne dem hiesigen Institut übersandt.
Aus dem zur Zeit im Bau befindlichen Mont-Blanc-Tunnel konnten verschiedene Proben beschafft werden. Diese Gesteinsproben wurden an mehreren genau bekannten Stellen während des Vortreibens der Tunnelstrecke direkt entnommen. Das Material stammt von der französischen und von der italienischen Tunnelseite.
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Proben auf ihren Kalium- und Argongehalt zu untersuchen und aus den ermittelten Werten das geologische Alter zu berechnen.



Skizze I.
Apparatur

3. Versuchsanordnung.

Bei den Untersuchungen, bei denen es sich um eine Gasbestimmung handelt, muß eine Apparatur verwendet werden, die es ermöglicht, das Gas unter vollkommenem Abschluß auszutreiben, zu sammeln und zu bestimmen. Die Apparatur setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Teil I enthält:

1. einen Ofen zum Ausheizen des Gesteins,
2. einen Teil zum Auffangen der Gase und zum Sammeln derselben in zwei Kohlefallen.

Teil II dient zur Argonreinigung und zur Argonbestimmung. Er besteht aus einem Reinigungs- und einem Meßteil. Die ganze Apparatur ist mit einer Vorvakuumpumpe, einer Ölkapselpumpe von Leybold und einer Quecksilber-Diffusionspumpe verbunden, um sie weitgehend evakuieren zu können.

Skizze I stellt die Apparatur in ihren Einzelheiten dar. Auf die Verwendung von Schliffen wird weitgehendst verzichtet. Ebenso ist der Einbau von Hähnen auf das nötigste Maß beschränkt. Das Überkriechen von Luft - teils längs des Konusses von außen, teils um das Küken herum aus dem abgesperrten Teil - muß unmöglich sein. Um dieses auszuschalten, müssen die Wege möglichst groß sein. Besonders bewährt haben sich gebogene Hähne, deren Kanal nur an einer Stelle durch den geschliffenen Teil des Kükens hindurchtritt. Als Dichtungsmaterial ist für Hochvakuumarbeiten, bei denen sich der ständige Dampfdruck von 10^{-4} mm Hg bereits störend bemerkbar macht, Hochvakuumfett R von Leybold besonders geeignet, das bei 25° C einen unmeßbar kleinen Dampfdruck besitzt.

3.1 Apparatur.

3.1.1 Teil I

3.1.1.1 Der Ofen zum Ausheizen des Gesteins.

Als Ofen A_1 zum Ausheizen der Proben dient ein beiderseits offener Silit-Cesiwid-Stabofen, der Temperaturen von 1400° C, in Ausnahmefällen maximal bis 1450° C, erlaubt. In diesem Ofen befindet sich ein einseitig geschlossenes Rohr B (70 cm lang, Innendurchmesser 4 cm) aus Pythagorasmasse, die bis zu einer Temperatur von 1500° C absolut gasdicht und gegen den Angriff chemischer Agentien äußerst widerstandsfähig ist. Das Rohr ist luftdicht durch einen schliffähnlichen Überzug bei C, der mit Picein gedichtet wird, an die Apparatur angeschlossen. Die Temperatur von A_1 wird mit Hilfe eines Pt-Pt/Rh-Thermoelementes D gemessen und kann durch einen Schiebewiderstand E_1 geregelt werden.
Zur Trocknung des Gases ist vor dem Pythagorasrohr B eine Falle F_1 angebracht, in die ein Schiffchen (14 cm lang, 1,5 cm breit, 1 cm tief) mit Phosphorpentoxid eingeführt werden kann.

3.1.1.2 Die Kohlefallen.

Die Skizze I zeigt weiterhin den Hahn H_1, der die Verbindung zwischen dem Ofen und der Apparatur darstellt. Hahn H_2 führt zu der Vorvakuumanlage und der Diffusionspumpe, über diesen Weg kann der Teil I der Apparatur evakuiert werden. Die Hähne H_3 und H_4 stellen die Verbindung zu den Kohlefallen G_1 und G_2 dar, die mit 5 g Adsorptionskohle gefüllt sind.

Diese Fallen sind sicherheitshalber eingebaut worden, falls der Gasgehalt einmal zu groß ist, um im Reinigungsteil bei erster Füllung vollständig absorbiert zu werden. Der Hahn H_5 trennt Teil I und Teil II der Apparatur von einander.

3.1.2 Teil II

3.1.2.1 Grobreinigungsteil.

Der Ansatz von H_5 ist durch ein Verbindungsstück mit der Falle F_2 verbunden, in die wiederum ein Porzellanschiffchen mit Phosphorpentoxid gebracht werden kann. Der Hahn H_7 führt über den Hahn H_6 zur Vorvakuumpumpe und direkt zur Diffusionspumpe, hierdurch wird die Möglichkeit geschaffen, den Teil II der Apparatur gesondert zu evakuieren. Die Reinigungsanlage besteht aus einem Ofen A_2, bei dem eine Permatherm-Megapyr-Band-Wicklung zur Heizung dient. Mit dieser Wicklung kann man maximal Temperaturen bis 1200° C erreichen. Die Ofentemperatur läßt sich durch Vorschaltwiderstände E_2 variieren. In den Ofen führt ein Pythagorasrohr B_1 (60 cm lang, Innendurchmesser 2,6 cm), in dem sich ein mit granuliertem Calcium versehener Porzellantiegel (20 cm lang, Innendurchmesser 1,9 cm) befindet. Das Calcium reagiert schon bei 450° C verhältnismäßig schnell mit aktiven Gasen unter Bildung von Karbonaten, Nitriden, Oxiden, Hydriden und Carbiden.

Die Verwendung von Calcium als vollwertiges Absorptionsmittel für alle Gase geht auf eine Arbeit von S o d d y (36) zurück, der damit die vorher benutzten

kombinierten Anlagen, wie z.B. die von Ramsay (37) angegebene, die Kohlendioxid durch Natronkalk, Stickstoff durch Lithium, Sauerstoff durch Kupfer, Wasserstoff durch Kupferoxid und Wasser durch Phosphorpentoxid entfernt, ersetzt. Die ursprüngliche Absorptionstemperatur wird zu 730° bis 790° C vorgeschrieben, doch zeigen spätere Untersuchungen, insbesondere von Brandt (38), sowie von Sieverts und Brandt (39), daß metallisches Calcium schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen mit aktiven Gasen reagiert. Sie finden, daß die Absorptionsgeschwindigkeit von Zimmertemperatur bis 300° C praktisch gleich Null ist, von 300° bis 600° C mit einem Maximum bei 450° C sehr beträchtliche Werte besitzt, dann aber merkwürdigerweise wieder Null wird, um oberhalb des Calciumschmelzpunktes von Neuem anzusteigen. Obwohl dieses nur streng für die Absorption von Stickstoff gilt, verhalten sich die anderen Gase nicht wesentlich verschieden davon. Eine Ausnahme macht lediglich die Bindung des Wasserstoffs, die in Mengen, wie sie bei diesen Untersuchungen auftreten, unterhalb 650° C noch quantitativ gelingt, bei größeren Mengen jedoch unvollständig bleibt.

3.1.2.2 Feinreinigungsteil.

Skizze I zeigt weiter den Hahn H_8, der den Grobreinigungsteil von dem Feinreinigungsteil und Meßteil trennt. Der Feinreinigungsteil enthält einen Ofen A_3, der dem Ofen A_2 gleicht

und ein mit Calcium beschicktes Pythagorasrohr B_2 heizt. Die Kohlefalle G_3 wird durch den Hahn H_9 abgeschlossen. Sie dient dazu, alle nach der Grobreinigung noch vorhandenen Gase zu sammeln und diese der Feinreinigung zugänglich zu machen.

3.1.2.3 Meßteil.

Die Bestimmung des Argongehaltes findet, wie bei sehr vielen quantitativen Gasuntersuchungen, durch eine Volumenmessung statt, die wegen ihrer starken Temperatur- und Druckabhängigkeit auf den Normalzustand (0° C und 760 mm Hg) reduziert wird. Als Meßeinrichtung dient eine etwas geänderte, zuerst von Mc L e o d (40) angegebene und nach ihm benannte Vorrichtung K. Das Mc Leod`sche Manometer beruht auf der Anwendung des Mariotte`schen Gesetzes. Skizze II zeigt eine Darstellung des Manoneters. Es besteht aus einem Glasrohr A, das mit einer mit Quecksilber gefüllten Birne B in Verbindung steht. Diese Birne ist mit der Vorvakuumpumpe L über Hahn H_{14} verbunden. Am oberen Teil des Glasrohres A sind das Steigrohr C und eine Kugel D von 300 ccm Inhalt angeschmolzen. Letztere läuft in eine ausgemessene, kalibrierte Kapillare E aus. An dem Rohr A befindet sich eine Abzweigung, die parallel zur Kapillare E verläuft und das Manometer mit der Apparatur verbindet. Wie aus Tabelle 1 (41) ersichtlich ist, hat die Kapillare E ein Volumen von $9{,}47.10^{-3}$ ccm/cm. Der Meßbereich dieses Manometers in der beschriebenen Apparatur liegt zwischen 5.10^{-5} und 2.10^{-2} ccm Gas unter Normalbedingungen.

Der Hahn H_{10}, der in der Skizze I ersichtlich ist, schließt den Feinreinigungsteil vom Meßteil der Apparatur ab.

3.1.3 Pumpenanlage.

Um das gewünschte Vakuum in der Apparatur zu erreichen, ist diese über die Hähne H_2, H_7, H_{11} und H_6 über einen Vorvakuumkolben M mit der Vorvakuumpumpe L, einer Ölkapselpumpe, die über Hahn H_{13} mit der Quecksilber-Diffusionspumpe N in Verbindung steht, verbunden. O stellt eine Kühlfalle dar, die der Diffusionspumpe vorgeschaltet ist, um Verunreinigungen der Apparatur durch Quecksilber zu vermeiden. Die Kapselpumpe L steht, wie erwähnt, über den Hahn H_{14} direkt mit dem Mc Leod-Manometer in Verbindung. Der Hahn H_{15} ist ein Lufthahn, der geöffnet werden muß, wenn die Pumpe ausgeschaltet werden soll. Um das Quecksilber im Manometer durch Luftdruck bewegen zu können, ist der Lufthahn H_{12} erforderlich.
Zum Schluß sei noch kurz etwas über die Dimensionierung der Apparatur gesagt, da davon der Meßbereich und die Evakuierungsgeschwindigkeit abhängig sind. Der Druckbereich, über den ein Mc Leod'sches Manometer verwendbar ist, erfährt aus zwei Gründen eine Begrenzung. Einmal muß das Kapillarrohr ein Mindestlumen von etwa 1 mm Durchmesser haben, da sonst die Oberflächenspannung des Quecksilbers zusammen mit der Reibung an den Grenzflächen nicht reproduzierbare Werte ergibt. Schließlich ist es ratsam, zur Füllung des Manometers nicht mehr als 400 ccm Quecksilber

zu verwenden, weshalb bei Drücken unterhalb 3.10^{-5} mm Hg keine genauen Bestimmungen mehr durchgeführt werden können. Die Untersuchung kaliumarmer Gesteine erfordert aber wegen der zu erwartenden geringen Argonmenge eine möglichst tief liegende untere Bestimmungsgrenze. Aus diesem Grunde müssen nicht nur die Abmessungen des Mc Leods günstig sein, sondern die Maße der übrigen Apparatur wegen der Boyle - Mariotteschen Beziehung (p.v = const.) so klein wie möglich gehalten werden. Andererseits dürfen, wenn die Hochvakuumpumpe voll ausgenutzt werden soll, die Durchmesser der Rohre nicht zu gering sein, da sonst der Leitungswiderstand zu groß ist und damit eine volle Ausnutzung der Pumpgeschwindigkeit nicht gegeben ist. Um diesen Anforderungen zu entsprechen, liegt die lichte Weite der verwandten Glasrohre nicht unter 7 mm. Der Rauminhalt der Apparatur zwischen den Hähnen H_8 und H_{10} einschließlich des Mc Leods beträgt 516 ccm.

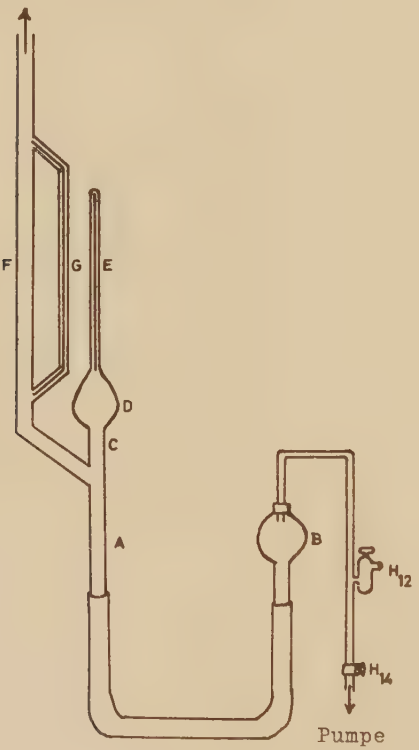
Tabelle 1 (41)

Meßwerte für die Volumenbestimmung der Kapillare E.

Länge der Hg-Säule in mm	Gewicht der Hg-Säule in g	g/mm
39,8	0,5124	0,012877
29,5	0,3783	0,012823
54,0	0,6914	0,012803
27,5	0,3521	0,012803
23,3	0,2998	0,012867
10,0	0,1284	0,012840
25,4	0,3261	0,012873
42,8	0,5510	0,012840

Da 1 ccm Quecksilber bei 17,5° C = 13,5523 g wiegt, hat die Kapillare ein Volumen von $9{,}47.10^{-3}$ ccm pro cm.

Apparatur



Skizze II.

Mc Leodsches Manometer

4. Versuchsdurchführung.

4.1 Argon-Bestimmung.

4.1.1 Vorbereitung der Apparatur.

Die zu untersuchenden Mineralien bzw. Gesteine werden in so große Stücke geschlagen, daß sie gerade in einen Porzellantiegel (Länge 19,5 cm, Durchmesser 2,9 cm) passen. Es werden 50 bis 150 g eingewogen und der Tiegel in das Rohr B gegeben. Nun wird B luftdicht durch den mit Picein gedichteten Überzug C an der Apparatur angebracht. Die Fallen F_1 und F_2 werden mit Porzellanschiffchen versehen, die zur Hälfte mit Phosphorpentoxid gefüllt sind. In die Pythagorasrohre B_1 und B_2 werden Tiegel gegeben, die zu zwei Drittel mit granuliertem Calcium beschickt sind. Die Rohre werden über die Ansatzstutzen C_1 und C_2 durch Picein luftdicht mit der Apparatur verbunden. Hierauf werden die Hähne und Schliffe auf Dichtigkeit geprüft und, falls nötig, mit Benzol gereinigt und neu gefettet. Anschließend beginnt bei den geöffneten Hähnen H_1,H_5,H_6,H_7,H_8 und H_{10} der Evakuierungsprozeß zunächst über den Vorvakuumkolben M mit der Ölkapselpumpe L. Gleichzeitig wird über den geöffneten Hahn H_{14} der Raum B im Mc Leod-Manometer (s. Skizze II) leergepumpt, um ein Ansteigen des Quecksilbers zu verhindern. Bei einem Vakuum von 5.10^{-2} mm Hg wird nach Schließen von Hahn H_6 und Öffnen der Hähne H_{13} und H_{11} die Diffusionspumpe N in Betrieb genommen. Die Evakuierung erstreckt sich über 6 bis 8 Stunden. Während dieses Prozesses werden die Kohlefallen G_1,G_2 und G_3 bei ge-

öffneten Hähnen H_3,H_4 und H_9 ausgeheizt und evakuiert. Zur gleichen Zeit werden die Öfen A_2 und A_3 über die Widerstände E_2 und E_3 langsam auf maximal 750° C aufgeheizt, wobei besonders bei neuer Füllung aus dem Calcium viel Gas entweicht, welches hauptsächlich aus Stickstoff und Sauerstoff besteht. Ist das Grenzvakuum von etwa 10^{-6} mm Hg erreicht, schließt man die Hähne H_3,H_4 und H_9, entfernt die Heizung von den Kohlefallen und stellt nach einiger Zeit, nachdem auch die Hähne H_8,H_7,H_{13} und H_{14} geschlossen worden sind, die Diffusionspumpe ab. Nun öffnet man Hahn H_{15}, um die Vorpumpe ausschalten zu können. Die Öfen A_2 und A_3 läßt man erkalten. Fällt der Druck auf 3.10^{-5} mm Hg oder weniger, was einem Prozent der zu erwartenden Argonmenge entspricht, so ist das Vakuum ausreichend. Hat sich das Vakuum nach mehreren Stunden nicht verschlechtert, kann mit dem Ausheizen des Gesteins begonnen werden. Der Ofen A_1 wird über den Widerstand E_1 langsam auf 1350° C geheizt und auf dieser Temperatur gehalten. Mit zunehmender Erwärmung entweichen immer mehr Gase, die bis zu B_1 gelangen. Der Ofen A_2 ist in der Zwischenzeit ebenfalls auf eine Temperatur von 600° C gebracht worden, um dem Calcium die nötige Absorptionstemperatur zu geben. Hierbei werden alle Gase mit Ausnahme der Edelgase absorbiert. Die Gasreinigung wird solange fortgesetzt, bis nach Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung aus einem Teslaapparat in der Apparatur keine Gasentladung mehr beobachtet werden kann. Ist dies der Fall, wird A_2 ausgeschaltet und gewartet, bis seine Temperatur auf 400° C ge-

sunken ist. Nun werden die Hähne H_8 und H_9 geöffnet und durch Kühlen von G_3 mit flüssigem Stickstoff alles Gas in dieser Kohlefalle gesammelt. Gleichzeitig wird der Ofen A_3 über den Widerstand E_3 bis 600° C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach 15 bis 20 Minuten wird Hahn H_8 geschlossen, der Ofen A_1 ausgeschaltet und falls A_3 die Temperatur von 600° C erreicht hat, die Kühlung unter G_3 entfernt. Nach 45 bis 60 Minuten wird der Hahn H_9 geschlossen.

4.1.2 Argonmessung.

Die Absorptionstemperatur des Calcium in B_2 wird zur Feinreinigung der Gase solange aufrecht erhalten, bis mehrmaliges Messen im Mc Leod ein konstantes Volumen ergibt. Der erhaltene Endwert stellt die Summe der jetzt allein vorhandenen Edelgase dar. Diese Gase werden nach Öffnen von Hahn H_9 und Kühlen der Kohlefalle G_3 an der Kohle adsorbiert. Hierbei wird He nicht, Ne nur sehr wenig, Ar,Kr und Xe dagegen innerhalb 10 Minuten vollständig adsorbiert, so daß bei einer zweiten Messung nur noch He und Ne erfaßt werden. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß Ne, Kr und Xe in derartigen Mineralproben wie in den vorliegenden praktisch nicht vorkommen. Demnach muß die Differenz der beiden Messungen den aus dem Mineral freigewordenen Argongehalt ergeben. Es ist aber immer eine Direktbestimmung des Argons durchgeführt worden. Hierzu wird eventuell vorhandenes He bei gekühlter Falle G_3 mit der Diffusionspumpe N über die Hähne H_8 und H_7 abgepumpt. Nachdem die Hähne H_8 und H_7

wieder geschlossen sind und die Kühlung von G_3 entfernt ist, desorbiert das Argon schon in kurzer Zeit von der Kohle und wird im Mc Leod-Manometer gemessen. Zur Messung wird der Hahn H_{12} langsam geöffnet, die in die Quecksilberbirne B (s.Skizze II) einströmende Luft drückt das Quecksilber in C nach oben und schließt damit D gegen die Apparatur ab. Das in D befindliche Gas wird in der Kapillare E zu dem Volumen a zusammengepreßt. Da nun auf der Quecksilbersäule in F, der Abzweigung von A, nur der in der Apparatur herrschende Druck lastet, bildet sich zwischen F und E eine Differenz b aus, die den Druck angibt, der in der Kapillare herrscht. Hat das Quecksilber in F etwa die Höhe der Kapillarspitze erreicht, wird der Hahn H_{12} geschlossen und nach einigen Minuten mit Hilfe der hinter der Kapillare angebrachten Spiegelskala eine Ablesung durchgeführt. Benutzt man zu dieser Messung statt des großen Rohres F die daneben angebrachte Hilfskapillare G, die den gleichen Durchmesser haben muß wie die Meßkapillare, so braucht eine Kapillardepression nicht berücksichtigt zu werden, und die gesuchte Gasmenge berechnet sich unter Umrechnung auf Normalbedingungen (0° C und 760 mm Druck) nach:

$$v = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot 273}{760 \cdot T} \qquad \text{(Gleichung 1)}$$

Hierdurch wird allerdings nur der Teil des Gases gemessen, der sich zur Zeit der Messung im Mc Leod befindet, während sich der Rest auf den Teil der Apparatur zwischen den Hähnen H_8 und H_{10} verteilt. Um die Gesamtmenge zu

erfassen, ist dieses Resultat noch mit dem Faktor F zu multiplizieren. Dieser Faktor ergibt sich aus dem Quotienten: Gesamtvolumen der Apparatur zum Volumen des Mc Leods.
Der Faktor F wird auf folgende Weise bestimmt: Etwa 10 g eines geologisch sehr alten Orthoklases werden in der Apparatur wie beschrieben geschmolzen, die entweichenden Gase gereinigt und das übrig bleibende Argon wie gewöhnlich gemessen. Der erhaltene $p_o.v_o$-Wert ergibt Messung 1. Nun wird die Apparatur bei geöffneten Hähnen H_7, H_8, H_9 und H_{10} evakuiert, wobei das Quecksilber im Mc Leod nur so weit gesenkt wird, daß D gegen die Apparatur abgeschlossen bleibt. Dann läßt man das Gas sich auf den angegebenen Teil der Apparatur ausdehnen und zwar unter den gleichen Bedingungen wie zuvor und bestimmt das Produkt $p_o.v_o$ (Messung 2). Der Faktor F ergibt sich aus dem Quotienten:

$$F = \frac{\text{Messung 1}}{\text{Messung 2}}$$

Gleichung 1 geht dann über in:

$$v = \frac{F \cdot a \cdot b \cdot c \cdot 273}{760 \cdot T} \quad \text{(Gleichung 2)}$$

Es bedeutet: F = Faktor der Apparatur.
a = Länge der Gassäule in der Kapillare.
b = beobachteter Druck in der Kapillare.
c = Volumen der Kapillare in ccm pro cm.
T = absolute Temperatur.
v = Gasmenge in ccm unter Normalbedingungen.

Tabelle 2
Ergebnisse der Faktorbestimmung F,F'und F''.

Nr.	Messung 1 Torr.ccm	Messung 2 Torr.ccm	$\frac{\text{Messung 1}}{\text{Messung 2}} = F$
1.	2,446	1,402	1,74
2.	1,437	0,868	1,65
3.	0,866	0,524	1,65
4.	0,520	0,321	1,61
		Mittelwert:	F = 1,66
1.	1,207	0,789	1,52
2.	0,789	0,487	1,62
3.	0,487	0,333	1,46
4.	0,333	0,217	1,53
		Mittelwert:	F' = 1,53
1.	0,516	0,378	1,36
2.	0,378	0,250	1,51
3.	0,250	0,198	1,26
		Mittelwert:	F'' = 1,37

Der Faktor F gilt für jede Messung, da er sich nur auf die Geometrie der Apparatur bezieht. Er bleibt also solange erhalten, wie man keine Volumenänderung im Feinreinigungs- und Meßteil vornimmt. - Erneuerung der Kohlefalle G_3, Änderung des Pythagorasrohres B_2, Änderung am Mc Leod-Manometer. - Aus diesem Grunde sind in der Apparatur drei verschiedene Faktoren F, F'und F'' verwendet worden, deren Werte als Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen in der Tabelle 2 angegeben sind.

5. Meßbereich der Apparatur.

Der Bereich, in dem Altersbestimmungen mit der zur Verfügung stehenden Apparatur durchgeführt werden können, ist gegeben:

1. durch den Meßbereich des Mc Leod-Manometers,
2. durch die Dimensionierung der Apparatur,
3. durch den Kaliumgehalt der Proben.

5.1.1 Der Meßbereich des Mc Leod-Manometers.

Der Meßbereich des Manometers ist bestimmt durch die Meßkapillare. Sie hat einen Radius von r = 0,54 mm und ist 12 cm lang. Um eventuelle Fehler im Durchmesser der Kapillare an der Abschmelzstelle, infolge Verjüngung, auszuschalten, ist die untere Grenze mit 0,5 cm von der Spitze entfernt festgesetzt. Als obere Grenze läßt sich eine Hg-Differenz von 11,5 cm zwischen Meß- und Vergleichskapillare noch genau bestimmen. Da es sich bei Messungen mit dem Mc Leod-Manometer um Volumenmessungen handelt, ist durch Einsetzen der gegebenen Grenzen das kleinste und das größte bestimmbare Gasvolumen zu errechnen.
Das Gasvolumen errechnet sich nach der Gleichung:

$$v = \frac{F \cdot c \cdot a \cdot b}{760} \cdot \frac{T_o}{T} \qquad \text{(Gleichung 3)}$$

$F = 1{,}53$
$c = 9{,}47.10^{-3}$ ccm/cm
$a = 0{,}5$ cm
$b = 5{,}0$ mm
$\frac{T_o}{T} = 0{,}9318$

(Die Werte werden errechnet für eine Temperatur von 20° C.)

$$v = \frac{9,47.10^{-3} \cdot 1,53}{760} \cdot 0,5 \cdot 5 \cdot 0,9318$$

$$\underline{v = 4,430.10^{-5} \text{ ccm}}$$

$$v = \frac{9,47.10^{-3} \cdot 1,53}{760} \cdot 11,5 \cdot 115 \cdot 0,9318$$

$$\underline{v = 2,361.10^{-2} \text{ ccm}}$$

Der Meßbereich des Mc Leod-Manometers erstreckt sich von:

$4,430.10^{-5}$ ccm bis $2,361.10^{-2}$ ccm.

Der untere Grenzwert ist als theoretischer Grenzwert zu betrachten. Aus einer Reihe von Blindwertmessungen hat sich ein unterer Grenzwert von $46,7.10^{-5}$ ccm ergeben. Bei allen Werten, die unterhalb dieses Wertes liegen, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, ob es sich um Argon handelt. Es ist deshalb erforderlich, diesen Wert von $46,7.10^{-5}$ ccm als die praktische unterste Grenze einzusetzen.

5.2.1 Die Dimensionierung der Apparatur.

Durch die Dimensionierung der Apparatur ist die Probemenge, die in das Materialrohr B gegeben werden kann, auf 150 g begrenzt.

5.3.1 Der Einfluß des Kaliumgehaltes.

Proben mit kleinem Kaliumgehalt liefern weniger Argon als solche mit großem Kaliumgehalt. Nimmt man die unterste Grenze von $46,7.10^{-5}$ ccm des Meßbereichs im Mc Leod-Manometer bei 20° C für 150 g von 4 Proben mit folgenden Mittelwerten des Kaliumgehaltes

Gestein	2,6 % K
Granite	3,4 % K
Carnallit	12,0 % K
Sylvin	50,0 % K

an, so ergibt nachfolgende Tabelle 3 die unterste Grenze der Altersbestimmung für diese Kaliumgehalte.

Tabelle 3

Unterste Grenze der Altersbestimmung für die beschriebene Apparatur bei gegebenen Kaliumgehalten.

K-Gehalte in %	Alter in Jahren
2,6	$2{,}97.10^{7}$
3,4	$2{,}28.10^{7}$
12,0	$6{,}51.10^{6}$
50,0	$1{,}59.10^{6}$

Die unterste Grenze der Altersbestimmung liegt somit, je nach Kaliumgehalt, zwischen $1{,}5.10^{6}$ und 3.10^{7} Jahren. Eine oberste Bestimmungsgrenze besteht nicht, da sich das Untersuchungsmaterial nach kleineren Mengen hin variieren läßt. Entsprechen $2{,}361.10^{-2}$ ccm Argon in 150 g Gestein einem Alter von 10^{9} Jahren, so entspricht diese Argonmenge in 15 g Gestein einem Alter von 10^{10} Jahren.
Der Meßbereich der Apparatur erstreckt sich durchschnittlich von 10^{6} Jahren bis zu den höchsten auf der Erde möglichen Alterswerten.

6. Kalium-Bestimmung.

6.1 Bestimmung nach der Kalignost-Methode.

Zur Bestimmung des Kaliumgehaltes werden Spaltstücke des zu untersuchenden Materials mit dem Hammer grob zerkleinert. Diese Stücke werden dann in einer Achatschale zu einem feinen Pulver verrieben. Die Verwendung eines Stahlmörsers ist hier nicht angebracht, da zu viel Eisen aus dem Mörser in die Analysensubstanz gelangen würde. Etwa 1 g des lufttrokkenen Pulvers werden in eine Platinschale eingewogen, mit Wasser befeuchtet und mit 1 ccm Schwefelsäure versetzt und dann mit Flußsäure aufgeschlossen. Nach Beendigung des Aufschlusses wird die Schwefelsäure weitgehendst abgeraucht, der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und gelangt so zur Analyse. Die Kaliumfällung erfolgt mit Tetraphenylbornatrium, das von W i t t i g und Mitarbeitern (43) entdeckt worden ist. Dieses Reagenz besitzt gegenüber den bisher gebräuchlichen Reagentien folgende Vorzüge:

Kaliumtetraphenyloborat ist in Wasser erheblich schwerer löslich als z.B. Kaliumhexachloroplatinat (44).
Eine einwandfreie Kaliumbestimmung gelingt nicht nur bei Anwesenheit von Na^+- und Li^+-Ionen, da sowohl Tetraphenylbor-Natrium als auch -Lithium in Wasser leicht löslich ist, sondern auch Erdalkalien wirken nicht störend, wenn man geeignete Versuchsbedingungen wählt (44). Das gleiche gilt für Aluminium und Eisen bei Maskierung mit Natriumfluorid, für Nickel, Kobalt und Mangan bei Maskierung

mit Äthylendiamintetraessigsäure (45 und 46). Lediglich Rubidium und Cäsium werden mitgefällt. Der aus dem hohen Äquivalentgewicht des $B(C_6H_5)_4$-Ions resultierende günstige Umrechnungsfaktor ermöglicht die Erfassung sehr kleiner Kaliummengen.

Die Bestimmung wird nach der von M. K o h l e r (47) angegebenen Methode durchgeführt. Wenn die Lösung noch Eisen enthält, wird Natriumfluorid bis zur Entfärbung zugesetzt. Zu der klaren Lösung, die höchstens $p_H = 2$ haben soll, läßt man nach Zugabe von etwa 2 ccm 0,1 n-$AlCl_3$-Lösung eine 1,2 prozentige Tetraphenylbornatrium-Lösung unter ständigem Umrühren tropfenweise hinzulaufen. Nach 5 Minuten bis höchstens einer halben Stunde wird der kalt gefällte, grobkristalline Niederschlag auf einer 10 G3 bzw. 10 G4 Glasfritte abfiltriert und mit mit Tetraphenylborkalium gesättigtem Wasser gut ausgewaschen, im Trockenschrank bei 100° C 60 Minuten lang getrocknet und gewogen. Ein mg $K(B(C_6H_5)_4)$ entspricht 0,1091 mg Kalium.

Der Gehalt an $^{40}_{19}K$ berechnet sich aus dem analytisch ermittelten Gesamtkaliumgehalt mit Hilfe des Wertes von N i e r (48) für das $^{40}K/^{39}_{K}$-Verhältnis von $1{,}19.10^{-4}$. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Vergleiche der ß-Aktivität von KCl aus den verschiedensten Gesteinen und von massenspektrometrischen Untersuchungen des $^{40}_{19}K$ aus frischer Vesuvlava mit verschiedenen Bodenproben keinen erkennbaren Unterschied ergeben, so daß das Verhältnis $^{40}K/^{39}_{K}$ als konstant in der Natur anzunehmen ist (49).

6.2 Bestimmung mit Hilfe der Gamma-Strahlung des K-40.

6.2.1 Allgemeines.

Bei der Kaliumbestimmung nach der Kalignost-Methode werden außer Kalium auch die höheren Alkalien Rubidium und Cäsium mitgefällt, so daß sich bei Anwesenheit dieser Elemente im Untersuchungsmaterial zu hohe Kaliumwerte ergeben können. Um diesen möglichen, systematischen Fehler mit Sicherheit auszuscheiden, sind die Kaliumanalysen mit Hilfe einer zweiten Methode wiederholt worden. Die Entscheidung, ob ein systematischer Fehler vorliegt oder nicht, ergibt sich aus dem Vergleich der jeweiligen Mittelwerte der Einzelproben beider Versuchsserien mit annähernd gleichen Zufallsfehlern.
Für die zweite Analyse ist die natürliche Radioaktivität des Kaliums benutzt worden. Eine vorsorglich durchgeführte Untersuchung auf Alpha-, Beta- und Gamma-Strahlung hat in einigen Proben neben Kalium die Anwesenheit von Uran und Thorium im radioaktiven Gleichgewicht mit ihren Folgeprodukten ergeben. Ihre Konzentration ist zwar sehr gering, doch muß für die Kaliumanalyse auf die Messung der Beta-Aktivität verzichtet werden, da sich aus der gemessenen Gesamt-Beta-Aktivität ein zu hoher Kaliumgehalt ergibt. Nur über die mit einem wesentlich höheren Aufwand verbundene Messung der Gamma-Aktivität der Gamma-Linie des $^{40}_{19}K$ bei 1460 KeV sind einwandfreie Ergebnisse zu erzielen.

Gamma-Strahlung ist nicht direkt nachweisbar, sondern nur über die Sekundär-Elektronen, die die Gamma-Quanten bei ihrem Durchgang durch Materie erzeugen. Dringt also Gamma-Strahlung in geeignete Stoffe ein, so wird die Strahlung absorbiert. Durch die dabei stattfindenden Prozesse werden Lichtquanten erzeugt, die auf die Photokathode eines Sekundär-Elektronen-Vervielfachers fallen. Dort lösen sie durch den äußeren Photoeffekt Elektronen aus, die im Diodensystem des Photomultipliers vervielfacht werden. An der Anode des Multipliers steht schließlich ein meßbarer, elektrischer Impuls zur Verfügung. Da die Zahl der an der Photokathode ausgelösten Elektronen der Anzahl der auftreffenden Photonen proportional ist, diese aber ihrer Zahl nach wiederum in einem direkten Verhältnis zur Energie der einfallenden Strahlung stehen, ist jeder am Anodenwiderstand des Multipliers entstehende Spannungsimpuls in seiner Amplitude der Energie der einfallenden Strahlung proportional. Die Impulse werden in einem Linearverstärker hinsichtlich ihrer Amplitude linear verstärkt und einer veränderlichen Diskriminatorstufe zugeführt. Hierdurch kann der interessierende Teil des Gamma-Gesamtspektrums je nach Einstellung der unteren und oberen Schwellwertbegrenzung ausgeblendet und gesondert einer Zählstufe zugeführt werden (50).

6.2.2 Apparatur.

Für die Gamma-Impulshöhenanalyse wird ein Multiplier mit aufgesetztem Bohrlochkristall aus NaJ/Tl (FH 488 S/Z 20 S), ein linearer

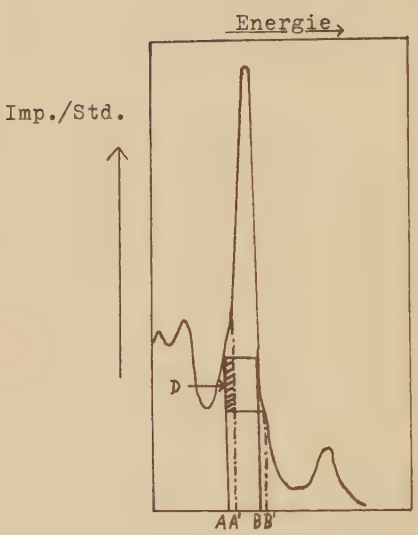
Impulsverstärker, Diskriminator, Ratemeter und damit gesteuerter Potentiometerschreiber und ein Zählgerät benutzt.

6.2.3 Vorbereitende Untersuchungen.

Für die Bestimmung der Gamma-Aktivität des Kaliums im Untersuchungsmaterial mit Hilfe der vorhandenen Gerätekombination werden folgende vorbereitende Untersuchungen durchgeführt:

1. Nach Eichung mit einem $^{60}_{27}Co$-Präparat wird die Hochspannung am Multiplier und der Verstärkungsfaktor am Linearverstärker so eingestellt, daß der gesamte meßbare Energiebereich zwischen 2,5 und 0,5 MeV liegt. Das Auflösungsvermögen der Meßanordnung beträgt bei dieser Einstellung 14 %, bezogen auf die 1,33 MeV-Linie des $^{60}_{27}Co$.
2. Das Kaliumspektrum wird mit 6 g KCl bei der unter 1. angegebenen Einstellung mit einem Papiervorschub des Potentiometerschreibers von 2 cm/Std. und einer Dämpfung des Ratemeters von 150 sec aufgenommen. Die Laufzeit der Kanallage des Diskriminators von 100 bis 0 Volt beträgt 5 Stunden. Die gewählte Kanalbreite liegt bei 5 Volt.
3. Da einige Proben des Untersuchungsmaterials geringe Mengen Uran und Thorium und ihre Folgeprodukte zeigen, wird, unter gleichen Bedingungen, ein Testpräparat aus Pechblende und aus Thorianit untersucht.

4. Für das Festlegen der unteren und oberen Schwellwertbegrenzung des Diskriminators sind nach den unter 2. und 3. angegebenen Testaufnahmen zwei Gesichtspunkte entscheidend.
   a) Wegen der störenden Gamma-Strahlung der Uran- und Thoriumfolgeprodukte ist die untere Schwellwertbegrenzung knapp unterhalb, die obere Schwellwertbegrenzung knapp oberhalb der Energie von 1460 KeV zu legen. Damit ist sichergestellt, daß in diesem Meßbereich lediglich die Comptonanteile der höherenergetischen Linien (1,76 MeV, 2,20 MeV $^{214}_{83}Bi$) zusätzlich erfaßt werden.
   b) Wegen der unvermeidlichen Inkonstanz des Multipliers und der elektronischen Bauteile und der damit verbundenen Drift, werden Kanallage und Kanalbreite so gewählt, daß die Schwellwertbegrenzungen die Photolinie bei etwa 1/3 ihrer vollen Höhe gleich hoch schneiden (51). Damit ist selbst bei eventuellen Verschiebungen der Basis, eine relativ gute Konstanz des Meßergebnisses gewährleistet, da sich die gemessene Impulsrate nur um den relativ kleinen Betrag verringert, der durch das mit D gekennzeichnete Rechteck gegeben ist. (s. Skizze III)



Skizze III.
Erläuterung der optimalen Einstellung.

Die Kanalbegrenzungen A und B schneiden die Flanken der Photolinie bei gleich niedrigen Intensitäten. Verschieben sich durch irgendwelche Einflüsse die Kanalbegrenzungen nach A' und B', so verringert sich die gemessene Impulsrate, entsprechend dem Teilintegral unter dem Spektrum, nur um den relativ kleinen Betrag, der durch das mit D gekennzeichnete schraffierte Rechteck gegeben ist, da sich die anderen Teile ausgleichen. Bei Verschiebung nach der anderen Seite ergibt sich ebenfalls nur eine geringfügige Verringerung der Impulsrate.

6.2.4 **Versuchsdurchführung.**

Nach diesen vorbereitenden Messungen wird das eigentliche Untersuchungsmaterial analysiert. Hierzu werden wie bei der Kaliumbestimmung nach der Kalignost-Methode Spaltstücke des Untersuchungsmaterials mit dem Hammer grob zerkleinert und in einer Achatschale zu einem feinen Pulver zerrieben.
Das Pulver wird in einem Proberöhrchen bis zu einer bestimmten Marke aufgefüllt. Aus geometrischen Gründen wird ein bestimmtes Volumen der Analysensubstanz einer bestimmten Einwaage vorgezogen.
Da die zufälligen Fehler der Gamma-Aktivitätsmessung mit dem zufälligen Fehler der Kaliumbestimmung nach der Kalignost-Methode ungefähr übereinstimmen müssen, wird zur Berechnung der hierzu erforderlichen optimalen Meßdauer die Impulsrate von 500 mg KCl und die Impulsrate des entsprechenden Leerwertes in kurzen Übersichtsmessungen bestimmt.
Von vornherein ist mit großen Meßzeiten zu rechnen gewesen, weil bei der hohen Energie der Gamma-Strahlen des $^{40}_{19}K$ die Photoausbeute schon sehr klein ist und nur 12 % der Gesamtzerfälle Gamma-Strahlen emittieren.
Nach

$$T = \left(\frac{268}{\varepsilon}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\sqrt{I_g} - \sqrt{I_o})^2} \qquad \text{(Gleichung 4)} \quad (52)$$

- wobei ε = die prozentuale Standardabweichung
I_g = die Gesamtimpulsrate in Imp./Std.
I_o = der Nulleffekt in Imp./Std.

bedeutet -
ergibt sich bei einem Gesamteffekt von

737 Imp./Std. und einem Leereffekt von 489 Imp./Std. für eine prozentuale Standardabweichung von ± 3 % bei einer statistischen Genauigkeit von 99 % eine Meßdauer von insgesamt etwa 296 Stunden (53). Diese teilt sich auf in Meßzeit für Präparat + Nulleffekt von T = 169 Stunden und für den Nulleffekt allein von T = 127 Stunden.
Diese erforderliche Meßzeit wird für alle Proben der Untersuchungssubstanz, für den Leereffekt und für die KCl-Eichproben auf etwa 15 Messungen zu je 10 Stunden aufgeteilt. Die Proben werden in einer bestimmten Reihenfolge nacheinander durchgemessen. Für die Ermittlung der Gesamtergebnisse der Proben wird jeweils nur die Einzelmessung verwendet, deren Abweichungen vom gebildeten Mittelwert innerhalb ihrer zufälligen Fehler liegen. Durch die Nichtberücksichtigung der "Ausreißer" ist sichergestellt, daß das Gesamtergebnis keine systematischen Fehler wie Drift des Multipliers, Änderung des Verstärkungsgrades am Linearverstärker und Änderung der Diskriminatorschwelle während der Untersuchungszeit enthält.

7. Meßergebnisse.

Die Beziehung, mit deren Hilfe das Alter des zu untersuchenden Gesteins berechnet werden kann, leitet sich aus dem Zerfallsgesetz ab. Nach der Zeit t ist von der Menge a_o der radioaktiven Substanz noch der Rest

$$a = a_o \cdot e^{-\lambda t} \qquad \text{(Gleichung 5)}$$

vorhanden.

a_o = Menge der radioaktiven Substanz zur Zeit t_o.

λ = Zerfallskonstante der radioaktiven Umwandlung.

a = unzerfallene Menge der radioaktiven Substanz nach der Zeit t.

In dem Zeitraum t ist die Menge

$$x = a_o - a_o \cdot e^{-\lambda t} = a_o \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \qquad \text{(Gleichung 6)}$$

zerfallen.

Die zur Zeit t_o vorhandene unbekannte Menge a_o radioaktiver Substanz wird durch

$$a_o = a \cdot e^{\lambda t} \qquad \text{(Gleichung 7)}$$

ersetzt.

Durch Einsetzen erhält man:

$$x = a \cdot e^{\lambda t} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \qquad \text{(Gleichung 8)}$$

oder

$$x = a \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

Beziehen wir diese Formel auf den Zerfall des Kaliums, so bedeutet das, daß x die zerfallene Menge des Kaliums ist, die gleich der gebildeten Argonmenge ist. a ist die übrig gebliebene Kaliummenge, die analytisch

ermittelt worden ist. In diesem Falle ergibt sich die Formel:

$$Ar = {}^{40}K \cdot (e^{\lambda t} - 1) \qquad \text{(Gleichung 9)}$$

oder

$$\frac{Ar}{{}^{40}K} = e^{\lambda t} - 1$$

Da aber das Kalium nicht nur durch K-Einfang, sondern auch durch β^--Zerfall unter Bildung von Calcium zerfällt, muß für λ die gesamte Zerfallskonstante nach:

$$\lambda = \lambda_K + \lambda_\beta \qquad \text{(Gleichung 10)}$$

eingesetzt werden und außerdem das Verzweigungsverhältnis berücksichtigt werden. Man erhält dann die Gleichung:

$$\frac{Ar}{{}^{40}K} = \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_\beta} \cdot (e^{(\lambda_K + \lambda_\beta)t} - 1) \qquad \text{(Gleichung 11)}$$

Das Alter läßt sich hieraus berechnen durch Umformung nach:

$$t = \frac{2{,}3026}{\lambda_K + \lambda_\beta} \cdot \log\left(\frac{Ar}{{}^{40}K} \cdot \frac{\lambda_K + \lambda_\beta}{\lambda_K} + 1\right) \qquad \text{(Gleichung 12)}$$

Für die Zerfallskonstanten λ_K und λ_β werden die Werte:

$$\lambda_K = 5{,}918 \cdot 10^{-11} \left[a^{-1}\right]$$

$$\lambda_\beta = 5{,}054 \cdot 10^{-10} \left[a^{-1}\right]$$

verwendet.

7.1 Simplon.

Die untersuchten Proben des Simplon sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

1. Spalte: Bezeichnung der Proben. - Die Proben werden der Reihe nach mit großen Buchstaben bezeichnet. -
2. Spalte: Sie gibt die Entfernung der Probenahme an, gerechnet in m vom Nordportal des Tunnels.
3. Spalte: Sie enthält die Namen der Gneisarten der einzelnen Proben.
4. Spalte: Hier sind die Tiefen der Stellen, an denen die Proben entnommen worden sind, in vertikaler Richtung vom Scheitel des Berges her zusammengestellt.

Tabelle 4

Zusammenstellung der untersuchten Proben aus dem Simplontunnel.

1.	2.	3.	4.
Probe	m vom Nordportal	Name der Gneise	Tiefe in m
A	8300	Gneis des Mte. Leone	1600
B	13000	Gneis d. Lebendun	1650
C	13750	" " "	1750
D	14050	" " "	1750
E	16150	Gneis d.Antigorio	1450
F	18150	" " "	750

7.1.1 Ergebnisse der Kaliumanalysen.

Die Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Kaliumanalysen.

1. Spalte: Fortlaufende Nummerierung der Proben.
2. Spalte: Bezeichnung der Proben.
3. Spalte: Kaliumgehalt in g/g Gestein.
4. Spalte: ^{40}K-Werte in g/g Gestein, die sich durch Multiplikation der Werte in Spalte 3 mit dem Nier'schen Faktor - $1{,}19.10^{-4}$ - ergeben.

Tabelle 5

Ergebnisse der Kaliumanalysen.

1.	2.	3.	4.
Nr.	Probe	K in g/g Gestein x 10^{-2}	^{40}K in g/g Gestein x 10^{-6}
1	A	4,12	4,91
2	B	2,03	2,42
3	C	2,76	3,29
4	D	3,78	4,50
5	E	5,49	6,53
6	F	5,71	6,79

7.1.2 Ergebnisse der Argon-Bestimmung.

In der Tabelle 6 sind die gefundenen Argonmengen zusammengestellt.

1. und 2. Spalte: Hier werden die Nummern und die Bezeichnungen der Proben angegeben wie in der Tabelle 5.

3. Spalte: eingewogene Gesteinsmenge.

4. Spalte: Gesamtargongehalt je Probe.

5. Spalte: Argongehalt in ccm/g Gestein.

Tabelle 6

Ergebnisse der Argon-Bestimmung.

1. Nr.	2. Probe	3. Einwaage in g	4. Ar in ccm x 10^{-5}	5. Ar in ccm/g Gestein x 10^{-5}
1	A	130,4	103,08	0,790
2	B	129,0	133,96	1,038
3	C	133,0	68,53	0,515
4	D	143,0	121,98	0,853
5	E	121,0	70,42	0,612
6	F	126,0	89,95	0,714

7.1.3 Errechnetes Alter der Proben des Simplontunnels.

Das aus den gefundenen Kalium- und Argon-Werten errechnete Alter für die Proben des Simplontunnels enthält die Tabelle 7.

Spalte 1 und 2 enthalten die gleichen Angaben wie die Spalten 1 und 2 der Tabellen 5 und 6.

Spalte 3 enthält die ^{40}K-Werte.

Spalte 4 gibt den Argongehalt in g/g Gestein an, der unter Verwendung des von S c h u l t z e (54) bestimmten Litergewichtes von 1,784 g/l für Argon aus den Werten der Tabelle 6, Spalte 5 berechnet ist.

Spalte 5 hier ist das Verhältnis $Ar/^{40}K$, errechnet aus den Werten der Spalten 3 und 4, zusammengestellt.

Spalte 6 enthält das Alter der Proben, das nach Gleichung 12, Seite 35, berechnet worden ist.

Tabelle 7

Berechnetes Alter aus den gefundenen K- und Ar-Werten.

1. Nr.	2. Probe	3. ^{40}K in g/g Gest. x 10^{-6}	4. Ar in g/g Gest. x 10^{-8}	5. $\frac{Ar}{^{40}K}$ x10^{-3}	6. Alter in Jahren x 10^{7}
1	A	4,91	1,41	2,87	4,71
2	B	2,42	1,85	7,65	12,47
3	C	3,29	0,92	2,79	4,66
4	D	4,50	1,52	3,38	5,60
5	E	6,53	1,09	1,67	2,74
6	F	6,79	1,27	1,87	3,12

7.2 Mont-Blanc.

Die untersuchten Proben des Mont-Blanc-Tunnels sind in der Tabelle 8 aufgeführt. In den einzelnen Spalten sind die Angaben wie folgt zusammengestellt.

1. Spalte: Bezeichnung der Proben. - Hier werden die Proben der Reihe nach mit römischen Ziffern bezeichnet. -
2. Spalte: Entfernung des Standortes der Probenahme in m vom Tunneleingang. - Bei den Proben I - III ist die Entfernung vom Tunneleingang auf der italienischen Seite, bei den Proben IV - VII von dem auf der französischen Seite gerechnet.
3. Spalte: Sie gibt die Höhe des Gebirgsmassivs über dem jeweiligen Standort der Probenahme an.
4. Spalte: Geologische Bezeichnung der Proben.

Tabelle 8

Zusammenstellung der Proben aus dem Mont-Blanc-Tunnel.

1.	2.	3.	4.
Probe	Entfernung vom Tunneleingang in m	Höhe des überstehenden Geb. in m	Geologische Bezeichnung
I	1500	600	Lias Calcaire
II	2700	1150	Granit
III	3000	1440	"
IV	2600	1550	Amphibolit
V	2650	1630	"
VI	2700	1650	"
VII	2750	1780	"

Die Angaben in der Spalte 4 beruhen auf dem Vergleich des Standortes der Probenahme mit dem geologischen Profil durch den Mont-Blanc von D u p a r c und M r a z e c (55). Nach einer persönlichen Mitteilung von Geologen, die bei der Tunnelbaugesellschaft beschäftigt sind, handelt es sich bei den Proben um Protogingranit.

7.2.1 Ergebnisse der Kaliumanalysen.

Die Ergebnisse der Kaliumanalysen sind in der Tabelle 9 enthalten.
Die Aufteilung der einzelnen Spalten ist analog der der Tabelle 5.

Tabelle 9

Ergebnisse der Kaliumanalysen.

1. Nr.	2. Probe	3. K in g/g Gestein x 10^{-2}	4. ^{40}K in g/g Gestein x 10^{-6}
1	I	3,18	3,78
2	II	3,53	4,20
3	III	3,09	3,67
4	IV	2,33	2,77
5	V	4,11	4,89
6	VI	2,30	2,73
7	VII	2,92	3,47

7.2.2 Ergebnisse der Argon-Bestimmung.

Tabelle 10 zeigt eine Zusammenstellung der gefundenen Argonwerte des Mont-Blanc-Tunnels.
Der Aufbau der Tabelle 10 entspricht dem der Tabelle 6.

Tabelle 10

Ergebnisse der Argon-Bestimmung.

1.	2.	3.	4.	5.
Nr.	Probe	Einwaage in g	Ar in ccm $\times 10^{-5}$	Ar in ccm/g Gestein $\times 10^{-5}$
1	I	100	152,72	1,52
2	II	100	208,01	2,08
3	III	100	227,65	2,27
4	IV	50	77,30	1,54
5	V	50	99,79	1,99
6	VI	100	153,77	1,53
7	VII	70	121,77	1,74

7.2.3 Errechnetes Alter der Proben des Mont-Blanc-Tunnels.

Unter Verwendung der gefundenen Kalium- und Argon-Werte und der entsprechenden Umrechnung, ergibt sich für die Proben des Mont-Blanc-Tunnels das in der Tabelle 11 zusammengestellte Alter.
Die Aufteilung der Tabelle gleicht der der Tabelle 7.

Tabelle 11

Berechnetes Alter aus den gefundenen K- und Ar-Werten.

1. Nr.	2. Probe	3. ^{40}K in g/g Gest. x 10^{-6}	4. Ar in g/g Gest. x 10^{-8}	5. $\frac{Ar}{^{40}K}$ x10^{-2}	6. Alter in Jahren x 10^{8}
1	I	3,78	2,71	0,72	1,17
2	II	4,20	3,76	0,89	1,44
3	III	3,67	4,04	1,10	1,76
4	IV	2,77	2,75	0,99	1,59
5	V	4,89	3,56	0,72	1,17
6	VI	2,73	2,72	1,00	1,61
7	VII	3,47	3,10	0,89	1,43

7.2.4 Ergebnisse der Kaliumanalysen mit Hilfe der γ-Spektroskopie.

In der Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Kaliumanalysen der Proben vom Mont-Blanc-Tunnel registriert, die zum Vergleich auf Grund der γ-Spektroskopie gewonnen worden sind.

1. Spalte: Bezeichnung der Proben. - Sie ist analog der Bezeichnung in den vorstehenden Tabellen 9 - 11. -
2. Spalte: Gewicht der verwendeten Substanzmenge.
3. Spalte: Kaliumgehalt in Prozenten.
4. Spalte: Kaliumgehalt in g/g Gestein.
5. Spalte: ^{40}K-Gehalt in g/g Gestein.

Tabelle 12

Ergebnisse der Kaliumanalysen auf Grund der γ-Spektroskopie.

1.	2.	3.	4.	5.
Probe	Einwaage in g	% K	K in g/g Gest. x 10^{-2}	^{40}K in g/g Gest. x 10^{-6}
I	8,9548	3,13	3,13	3,72
II	7,4991	3,95	3,95	4,69
III	8,3224	3,10	3,10	3,68
IV	8,6971	2,10	2,10	2,50
V	9,7371	4,01	4,01	4,77
VI	9,1699	2,24	2,24	2,66
VII	9,2962	2,60	2,60	3,09

8. Diskussion.

Die Berechnung von Alterswerten nach der K-Ar-Methode auf Grund des analytisch ermittelten Argon- und Kaliumgehaltes des Untersuchungsmaterials führt zu absoluten Altersangaben. Bei der Diskussion der Fehlermöglichkeiten der benutzten analytischen Verfahren ist deshalb zwischen Zufallsfehlern und systematischen Fehlern, also zwischen Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Meßergebnisse zu unterscheiden. Zusätzlich sind noch mögliche systematische Fehler der K-Ar-Methode selbst zu diskutieren, die selbst bei "richtigen" Analysenergebnissen zu falschen Alterswerten führen können.

8.1 Systematische Fehler der K-Ar-Methode.

8.1.1 Argonverlust.

Eine der wichtigsten Fehlermöglichkeiten der K-Ar-Methode stellt sicherlich ein eventueller radiogener Argonverlust des Untersuchungsmaterials im Laufe geologischer Zeiten dar. Über dieses Problem sind in den vergangenen Jahren viele Arbeiten veröffentlicht worden (14,15,16,18,19,35,56 bis 59). Als Ursache für den Verlust werden mehrere Gründe angegeben.

8.1.1.1 Diffusion.

Bei der Diffusion spricht man vielfach von einer Volumendiffusion (35,57,58,60,61). G e n t n e r et al. (58) begründen die Volumendiffusion damit, daß bei einer Oberflächendiffusion wesentlich kleinere Unterschiede in der Schwankungsbreite des Argongehaltes auftreten. Folgende Tabelle zeigt

einige Diffusionskonstanten, die der Literatur entnommen sind, für Argon in verschiedenen Mineralien.

Tabelle 13

Diffusionskonstanten für Ar in verschiedenen Mineralien.

Mineral	Diffusionskonst. in cm^2/sec	Temp. bei der gemessen wurde in ^oC	Literatur
Sylvin	$1,5 \cdot 10^{-19}$	40	(58)
Feldspat	$2,8 \cdot 10^{-10}$	391	(57)
Lepidolith	$1,9 \cdot 10^{-10}$	391	
Leucit	10^{-33}	0	(62)
Leucit	$7,47 \cdot 10^{-11}$	490	
Leucit	$6,30 \cdot 10^{-10}$	550	
Sanidin	$1,7 \cdot 10^{-13}$	430	
Mikroklin	$9,6 \cdot 10^{-21}$	155	

Ch. J. A m i r c h a n o w et al. (63) teilen mit, daß der Diffusionskoeffizient für Argon bei normaler Temperatur für Glimmer nicht größer als 10^{-31} cm^2/sec ist. Aus der Größe der Diffusionskonstanten ist schon ersichtlich, daß durch eine reine Diffusion nur sehr wenig Argon verloren geht. Man kann mit Ch. J. A m i r c h a n o w et al. (64) die Auffassung teilen, "... daß die Diffusion praktisch keinen Einfluß auf die Erhaltung von $^{40}_{18}Ar$ in Feldspäten haben kann. Alle Verluste an $^{40}_{18}Ar$ im geologischen Zeitablauf können sich nur durch Ausscheidungsprozesse in der "Nullphase" (der labilen Zone) vollzogen haben." Die Annahme, daß mehr Helium als

Argon aus dem Gestein bzw. Mineral auf Grund der verschiedenen Größe der Atomradien herausdiffundiert (19,56,60,61,65,66), wird durch eine Arbeit von Ch. J. A m i r c h a n o w et al. (67) in Frage gestellt. Sie stellten fest, daß z. B. in Hornblende und Pyroxen der Diffusionskoeffizient für $^{4}_{2}He$ und $^{40}_{18}Ar$ der gleiche ist.

8.1.1.2 Metamorphe Umwandlungen.

Besonders eingehend sind die Verhältnisse für den Argonverlust bei den Feldspäten und Glimmermineralien untersucht worden (15,16,18,19, 56,57,60 bis 66,68,69,70,71). Hier konnte festgestellt werden, daß die Feldspäte einen größeren Argonverlust erleiden als die Glimmermineralien. Als Grund für diese Unterschiede wird die verschieden starke Widerstandsfähigkeit gegenüber metamorphen Umwandlungen angegeben. Kalifeldspat ist gegen metamorphe Umbildungen instabiler als Glimmer. Kalifeldspat geht durch Kaolinisierung in Kaolin oder durch Serizitisierung in Muskovit über (60). Mikroklinproben werden perthitisiert (69,70). Bei diesen metamorphen Umwandlungen bilden sich im Kristall innere Oberflächen und Korngrenzen, wo sich das Argon sammelt.

8.1.1.3 Entmischung von Mischkristallen.

Neben der leichten metamorphen Umbildung der Kalifeldspäte wird der Argonverlust in denselben noch durch die Entmischung von Mischkristallen begünstigt (57,60). G e n t n e r et al. (60) schreiben hierzu: "Ein weiterer

Nachteil der Kalifeldspäte ist der, daß sie bei der Kristallisation mit Natriumfeldspat Mischkristalle bilden (die Kalifeldspäte enthalten 2-3 % Natrium), die sich bei tiefen Temperaturen (300 - 500° C) wieder entmischen können. ... Neben der metamorphen Umbildung verursacht deshalb auch die Entmischung der Kristalle innere Oberflächen und Korngrenzen." Das gebildete radiogene Argon bleibt nicht an bestimmten Gitterplätzen im Kristall. Vermutlich befindet sich ein großer Teil längs Inhomogenitätsgrenzen unregelmäßig konzentriert (60). Das Argon wird zu den oben erwähnten inneren Oberflächen und Korngrenzen wandern und sich dort ansammeln.
Maßgeblich für den Argongehalt ist die Letztkristallisation, die ein Mindestalter des betreffenden Gesteins wiedergibt. Als Voraussetzung für eine Altersbestimmung nach der K-Ar-Methode ist erforderlich, daß das Gestein seit seiner Bildung keinerlei Umwandlung erlitten hat oder sonstigen mechanischen Einflüssen ausgesetzt war, die eine Gitteränderung bedingen, da in solchen Fällen ein Argonverlust eintritt.

8.1.2 Argonüberschuß.

Durch Argon-Okklusion der Minerale und Gesteine bei ihrer Bildung in argonhaltiger Atmosphäre können sich zu hohe Alterswerte ergeben. Experimentelle Untersuchungen bei einem Argongesamtdruck bis zu 10 mm Hg haben ergeben, daß Argon durch erstarrendes Gestein nur zu einem geringen Anteil festgehalten wird, der in der Größenordnung des Argonblindwertes der

Apparatur liegt. K a r p i n s k a y a et al. (72) haben dagegen gezeigt, daß die Argonabsorption in Muskoviten relativ stark ist. Sie haben einen Argongehalt gefunden, der 70 bis 80 mal höher lag als der des radiogenen Argons. Allerdings arbeiteten sie bei Drucken von 3000 bis 5000 at und Temperaturen von 750 bis 850° C.
Der Einfluß der vorstehend beschriebenen Fehlerquellen ist natürlich von Mineral zu Mineral und von Gestein zu Gestein verschieden. Um Proben zur Altersbestimmung nach den oben beschriebenen Gesichtspunkten auswählen zu können, müßte man mehr über die Bedingungen wissen, denen die Proben im Laufe geologischer Zeiten unterworfen waren. Meistens ist jedoch diese Tatsache kaum bekannt und gerade die Datierung des Untersuchungsmaterials soll zur Klärung strittiger Punkte beitragen. Am sichersten wären selbstverständlich Untersuchungen nach zwei verschiedenen Altersbestimmungsmethoden, z. B. zusätzlich nach der Rb-Sr-Methode. Doch sind diese Möglichkeiten sehr beschränkt.

8.1.3 Zerfallskonstanten des $^{40}_{19}K$ und das Verzweigungsverhältnis.

Eine weitere Fehlermöglichkeit bei der Berechnung des absoluten geologischen Alters besteht in der Unsicherheit der Zerfallskonstanten und des Verzweigungsverhältnisses λ_K/λ_β des $^{40}_{19}K$-Isotops. Hier treten selbst bei den genauesten Bestimmungen Abweichungen bis zu 10 % auf.

3.2 Fehlerbetrachtung der Kaliumanalysen.

Die in den Tabellen 5, 9 und 12 angegebenen Ergebnisse sind Mittelwerte aus je vier Bestimmungen. Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit der Kaliumbestimmung nach der Kalignost-Methode sind alle im letzten Jahr durchgeführten Kaliumanalysen herangezogen worden. Die Standardabweichung ergibt sich zu:

$s = \pm$ 0,041 % Kalium
mit Anzahl N = 88 der Messungen
und Anzahl g = 22 der Meßgruppen.

Daraus folgt der Vertrauensbereich bei vier Bestimmungen:

$\Delta \bar{x} = \pm$ 1,4 % absolut
für einen Kaliumgehalt von 4 %
bei einer statistischen Sicherheit
von 99 % und 50 Freiheitsgraden.

Zur Ausschaltung systematischer Fehler ist als zweite Kaliumbestimmungsmethode eine Gamma-Aktivitätsmessung im Kanal durchgeführt worden. Zunächst ist durch die sogenannte "F-Prüfung" festgestellt worden, daß der Zufallsfehler beider Verfahren annähernd gleich groß ist, weil bei gesicherten Unterschieden die Mittelwerte der beiden Meßverfahren nicht verglichen werden dürfen. Die Mittelwerte der Kaliumwerte beider Meßverfahren unterscheiden sich jeweils nur um einen kleinen Betrag. Ein Unterschied dieser Meßwerte wäre nur dann gesichert, wenn nach der sogenannten t-Prüfung das aus Mittelwert und Standardabweichung ermittelte t größer als der tabellarische Wert von t

in Abhängigkeit von einer bestimmten, geforderten statistischen Sicherheit und der Anzahl der Freiheitsgrade ist. Das ist weder bei S = 95 % noch bei S = 99 % statistischer Sicherheit der Fall. Die Differenz der jeweiligen Kaliummittelwerte aus beiden Verfahren ist also lediglich auf einen Zufallsfehler zurückzuführen. Für die Berechnung der Alterswerte sind deshalb die Ergebnisse der Kaliumanalysen nach der Kalignost-Methode verwendet worden.

8.3 Fehlerbetrachtung der Argon-Bestimmung.

8.3.1 Zufällige Fehler.

Die in den Tabellen 6 und 10 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen. Zur Berechnung der Standardabweichung der Argonbestimmung sind alle mit der in Skizze I gezeigten Apparatur ausgeführten Argonbestimmungen herangezogen worden. Die Standardabweichung ergibt sich zu:

$s = \pm 3{,}6.10^{-4}$ ccm Argon
bei Anzahl N = 72 Messungen
und Anzahl g = 27 Meßgruppen.

Daraus folgt der Vertrauensbereich:

$\Delta \bar{x} = \pm 4{,}8$ % absolut
für 3.10^{-3} ccm Argon unter Normalbedingungen bei einer statistischen Sicherheit von 99 % und 45 Freiheitsgraden.

Die aus theoretischen Überlegungen abgeleitete Leistungsfähigkeit der Apparatur ist bereits beschrieben worden. Wichtig erscheint zusätzlich eine experimentelle Bestimmung des Blindwertes der Apparatur, die in der

gleichen Weise wie die Bestimmung des Argongehaltes durchgeführt worden ist, nur ist dies ohne Untersuchungsmaterial geschehen.
Der mittlere Blindwert beträgt:

$\bar{x}_B = 13{,}14.10^{-5}$ ccm Argon unter Normalbedingungen.

Der Vertrauensbereich ergibt sich zu:

$\Delta \bar{x}_B = \pm 6.10^{-5}$ ccm Argon
bei Anzahl M = 15 Messungen
und einer statistischen Sicherheit
von 99 %.

Daraus folgt nach:

$$\underline{x} = \bar{x}_B + 3 \cdot \sqrt{2} \cdot s_B \qquad \text{(Gleichung 13)}$$

die Nachweisgrenze zu

$\underline{x} = 46{,}7.10^{-5}$ ccm Argon unter Normalbedingungen.
($s_B = \pm 7{,}9.10^{-5}$ ccm Argon unter Normalbedingungen.)

Die Abweichung des niedrigsten Argonwertes einer Probe von der Nachweisgrenze erweist sich unter Berücksichtigung einer statistischen Sicherheit von 99 % als gesichert.
Die Standardabweichung der Argonbestimmung ist gegenüber der Standardabweichung der Kaliumbestimmung vergleichsweise groß, obwohl annähernd die gleich große Zahl an Einzelbestimmungen durchgeführt worden ist. Deshalb sollen kurz die zufälligen Fehlermöglichkeiten bei der Argonbestimmung aufgezählt werden. Prinzipiell ist bei den einzelnen Messungen auf die Einhaltung gleicher Bedingungen geachtet worden.

Bei der Argonmessung sind, sowohl bei der eigentlichen Messung als auch bei der Faktorenbestimmung, Druck-, Volumen- und Temperaturbestimmungen durchgeführt worden.
Um den Ablesefehler so weit wie möglich herabzudrücken, sind bei jeder Messung 10 Ablesungen vorgenommen worden. Die Steiggeschwindigkeit des Quecksilbers im Mc Leod'schen Manometer ist klein gehalten worden, um ein Erwärmen des Argons zu vermeiden.
Die Temperatur des Gases läßt sich ohne größeren Aufwand nicht direkt messen. Man muß sich in diesem Falle mit einer Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe der Meßkapillare begnügen. Da jedoch eine langsame Gaskompression eintritt, ist mit einem guten Temperaturausgleich zu rechnen, und dadurch dürfte die Temperatur des Gases nicht wesentlich von der der unmittelbaren Umgebung verschieden sein.
Ungenauigkeiten der Meßkapillare sind im wesentlichen auf Abweichungen ihres Durchmessers zurückzuführen. Sie ist durch Auswiegen einer Quecksilbermenge und Ausmessen der in Anspruch genommenen Länge in der Kapillare im Abstand von 0,5 cm durchgemessen worden. Auch hierbei sind Meß- und Wägefehler durch zehnmaliges Ausmessen und Auswägen jeder Quecksilbermenge niedrig gehalten worden.
Die Gesamtstandardabweichung einer Meßmethode wird bestimmt durch den Schritt der Meßmethode, der für sich die größte Standardabweichung ergibt. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz setzen sich die größten Fehler wegen der quadratischen Summierung besonders stark durch.

Jede der oben beschriebenen Fehlerursachen ist aber derart gering, daß die große Standardabweichung nur durch den Probenahmefehler des Untersuchungsmaterials zu erklären ist. Eine Analysenprobe soll im allgemeinen die Zusammensetzung des gesamten Materials, dem sie entnommen worden ist, repräsentieren. Bei der Probenahme haben sich aus der Erfahrung allgemeine Regeln herausgebildet. So ist es günstiger, viele kleine als wenige große Proben zu nehmen. Je stükkiger und inhomogener das Material ist, umso mehr Proben müssen gezogen werden. Am besten ist fein aufgeriebenes Analysengut mit geringer Korngröße. Diese Erfahrungsregeln sind angewandt worden, soweit hierdurch keine systematischen Fehler aufgetreten sind.

8.3.2 Systematische Fehler.

Für die Bestimmung des Argongehaltes des Untersuchungsmaterials steht kein zweites Meßverfahren zur Verfügung. Unabhängig von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse können diese deshalb durch Einflüsse irgendwelcher Art systematisch zu kleineren oder größeren Werten verschoben sein. Es sollen deshalb eine Reihe von möglichen systematischen Fehlern aufgezeigt und diskutiert werden. Oberflächlich kann Argon am Untersuchungsmaterial okkludiert werden. Diese Okklusion ist, wie von anderen Autoren (26,57) mitgeteilt wird, abhängig vom Grad der Zerkleinerung. In der vorliegenden Arbeit dürfte eine oberflächliche Adsorption von Luft-Argon nicht zu großen Werten geführt haben, da die Proben nicht pulverisiert, sondern

nur in Stücke von 1 bis 2 cm Kantenlänge geschlagen worden sind. Neben dieser oberflächlichen Adsorption kann nach L i p p o l t (35) auch atmosphärisches Argon in das Gestein hineindiffundieren. Das oberflächlich adsorbierte Argon läßt sich durch Ausheizen auf 200 - 250° C im Vakuum entfernen (73). W. G e n t n e r und J. Z ä h r i n g e r (26) drückten so den atmosphärischen Argonanteil auf etwa 5 % herab. L i p p o l t (35) schreibt hierzu:"... Das Ausheizen der Proben im Vakuum bei 200 bis 250° C verfälscht bei den Mineralproben die Argonmenge nicht. Bei den Ganzgesteinsproben sind jedoch Korrekturen von 1 bis 2 % wahrscheinlich." Bei einer Ausheiztemperatur von 500° C hat er aber einen Verlust an radiogenem Argon im Untersuchungsmaterial festgestellt.

Ob es sich bei den in dieser Arbeit gemessenen Argonwerten tatsächlich nur um $^{40}_{18}Ar$, d.h. Argon radiogenen Ursprungs oder um ein Gemisch von $^{36}_{18}Ar$, $^{38}_{18}Ar$ und $^{40}_{18}Ar$ handelt, kann nicht festgestellt werden, da keine massenspektrometrische Einrichtung zur Verfügung steht. Massenspektrometrische Untersuchungen anderer Autoren (12,74,75,76) haben immer nur einen geringen $^{36}_{18}Ar$-Anteil ergeben. Allerdings handelt es sich hierbei meistens um Mineralien mit einem Alter von mehr als 10^9 Jahren.

Wie schon bei den systematischen Fehlern der Kalium-Argon-Methode selbst angeführt worden ist, wandert das gebildete Argon zu inneren Oberflächen und Korngrenzen im Mineral und sammelt sich dort an. Beim Zerkleinern der

Mineralien und Gesteine wird dieses angesammelte Argon in Freiheit gesetzt und geht somit der Messung verloren, was zu zu niedrigen Alterswerten führt (16,18,35,60). Das Gestein ist jedoch nur in grobe Stücke zerkleinert worden. Ein geringer Argonverlust ist aber trotzdem nicht auszuschließen, da Minerale und Gesteine beim Zerkleinern besonders leicht an diesen Korngrenzen springen. H. J. L i p p o l t (35) weist darauf hin, daß für die Gasabgabe die Mineralgröße im Gestein wesentlich ist und nicht die Gesteinskorngröße.
Weiterhin ist es wichtig festzustellen, ob nach der durchgeführten Arbeitsmethode wirklich alles Argon aus dem Gestein ausgetrieben worden ist. Da das Gestein bis zum beginnenden Schmelzen (1200° C und höher) ausgeheizt worden ist, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß ein Fehler auf Grund dieser Ursache ausgeschlossen erscheint. - Bestärkt wird diese Annahme durch Messungen,die von G. Z e i t l e r (56) in dieser Hinsicht durchgeführt worden sind.

8.4 Diskussion des gefundenen Alters der Proben des Simplontunnels.

Die Simplonbahn führt von Brig über Iselle nach Domodossola. Sie verbindet das obere Rhonetal mit Norditalien, indem sie in dem 19,72 km langen Simplontunnel den Osthang des Monte Leone unterfährt (77). Der Tunnel, der von Brig bis Iselle reicht, ist in den Jahren 1898 bis 1905 zunächst eingleisig gebaut worden. Dieser Bau bereitete große technische Schwierigkeiten, einmal durch die hohen Temperaturen im Innern des Berges - diese betrugen stellenweise 50 bis 60° C -, zum andern traten viele Quellen auf, die teilweise als heiße Quellen anzusprechen sind. - G. v. d. B o r n e (78) berichtet z. B. von 34 Quellen, deren Emanationsgehalt er an Ort und Stelle geprüft hat. - In den Jahren 1912 bis 1922 ist ein Paralleltunnel für ein zweites Gleis angelegt worden.

Über das Alter des Simplongebietes sind von seiten der Geologen sehr verschiedene Angaben gemacht worden, was H. A r n d t in seiner Dissertation (79) mit folgenden Worten zum Ausdruck bringt: "... Aus früheren Arbeiten geht hervor, daß über das Alter keine einheitliche Meinung besteht (vortriadisch - posttriadisch). Diese Auffassung wurde aus den "Geröllen" geschlossen." A. R o t h p l e t z (80) schreibt hierzu: "... Eine Altersbestimmung der verschiedenen Schicht- und Massengesteine des Simplongebietes ist sehr schwierig, weil bestimmbare Versteinerungen in ersteren zu größten Sel-

tenheiten gehören. ... Aus den Kalkphylliten sind jurassische Fossilien bekannt, Fundorte sind nur auf den Nordrand beschränkt." E. S u e s s und A. H e i m (81) kennen in den Alpen nur prämesozoische granitische Gesteine. S t u d e r (81) betrachtet die granitartigen Gesteine der Schweizer Alpen als Intrusivgesteine der Tertiärzeit. W. S a l o m o n (81) nimmt für den Gotthard ein tertiäres Alter an, die Tessiner Gneise sollen aber sehr alt sein. G. K l e m m (82) dagegen rechnet den Tessiner Granit zum Jungtertiär, dem Antigoriogneis schreibt er ein posttriadisches Alter zu. A. R o t h p l e t z (83) betrachtet die Gneise des Simplongebietes: Verampio-, Antigorio-, Leone-, Lebendun- und Berisalgneis als granitische Intrusionen in paläozoisch-mesozoische Schichten. Das Alter der Intrusionen ist nach dem Verfasser sicher jünger als die paläozoischen Berisalschiefer, zum größten Teil jünger als die liasischen Kalkphyllite, also postliasischen Alters. H. A r n d t (79) zeigt in seiner Arbeit, daß für eine Anzahl von Stellen ein prätriadisches Alter der Gneise sich nicht behaupten läßt, sondern daß der Gneis, da er in die Sedimente Apophysen und teilweise Lagergänge entsendet, ein mindestens posttriadisches Alter besitzen muß. C. S c h m i d t (84) schreibt den Gneisen der Simplongegend das höchste Alter zu, indem er sie dem Archäikum zurechnet. Was G. K l e m m als jungtertiäres Eruptivgestein und T e r m i e r als metamorphen carbonischen Sandstein be-

trachtet, erweist sich C. Schmidt als archaischer Orthogneis (85). St. Miholić und P. K. Karmalkar (86) haben nach der U-Pb-Methode für die Aargranite ein Alter von 300 Millionen Jahren und für die Gotthardgranite eines von 50 Millionen Jahren gefunden. Von geologischer Seite wird für diese Gebiete ein Alter von 220 bis 250 Millionen Jahren angegeben. S. Deutsch und E. Picciotto (87) finden einen vorläufigen Maximalwert von 60 Millionen Jahren für das Alter der pleochroitischen Höfe des alpinmetamorphen Medelser-Granits (Gotthard-Massiv). Nach ihrer Mitteilung dürfte das so bestimmte Alter demjenigen der alpinen Metamorphose entsprechen, welche die Biotite des wohl herzynischen Granits rekristallisieren ließ.

Das in der vorliegenden Arbeit festgestellte Alter (s. Tabelle 7) erstreckt sich auf die Zeit von 27 bis 56 Millionen Jahre, d. h. das Alter der Gesteine fällt in die Tertiärzeit. Diese Angaben decken sich mit denen von Studer, Salomon und Klemm. Auch die Angaben von Rothpletz und Arndt sind mit den gefundenen Werten in Einklang zu bringen, da sie sich auf kein bestimmtes Zeitalter nach den jüngeren Altersstufen hin festlegen. Die gefundenen Werte stimmen recht gut mit denen von Miholić und Karmalkar über die Granite des Gotthard nach der U-Pb-Methode und denen von S. Deutsch und E. Picciotto über den Medelser-Granit nach der Methode der pleochroitischen Höfe überein. Eine Ausnahme

macht die Probe B mit einem Wert von $12{,}5.10^7$ Jahren. Die Bestimmung dieser Probe hat durch den sehr hohen Wassergehalt und den hohen Gasgehalt große Schwierigkeiten bereitet (72a). Der hohe Wert ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß eventuell doch nicht alle Begleitgase abgefangen worden sind.
D. K r u m m e n a c h e r (73) hält die Werte für zu hoch und bezieht sich auf die Arbeit von E. J ä g e r und H. F a u l (24), die für die Tessin-Gneise ein Alter von 18 Millionen Jahren angeben. Er ist der Ansicht, daß die Simplon-Tessin-Schichten zur gleichen tektonischen Gesamtheit zählen und schreibt somit auch dem Simplon ein Alter von 18 Millionen Jahren zu.
Als Erklärung für diesen Unterschied kann zunächst der eventuelle Anteil des Luftargons in Frage kommen. Während bei der vorliegenden Arbeit Gesteinsbruchstücke der Untersuchung unterzogen worden sind, haben die vorgenannten Autoren (24) ausgesuchten Plattengneis, Muskovit bzw. Granitgneis verwendet.
Ein Vergleich der Argon- und Kaliumwerte und damit des $Ar/^{40}K$-Verhältnisses beider Arbeiten (s. Tabelle 14) läßt erkennen, daß die Differenzen im Kaliumgehalt besonders groß sind. Hierdurch wird das $Ar/^{40}K$-Verhältnis, welches entscheidend in die Endgleichung für die Berechnung des Alters eingeht, stark beeinflußt.

Tabelle 14

Vergleich der Mittelwerte des K-, Ar-Gehaltes und des $Ar/^{40}K$-Verhältnisses der Arbeit von E. Jäger und H. Faul (24) mit der vorliegenden Arbeit.

Arbeit	% K	Ar in g/g Gestein	$Ar/^{40}K$
E. Jäger u. H. Faul	7,42	$0{,}969 \times 10^{-8}$	$1{,}06 \times 10^{-3}$
vorlieg. Arbeit	4,14	$1{,}242 \times 10^{-8}$	$2{,}51 \times 10^{-3}$

Berechnet man aus dem Mittelwert des Kaliumgehaltes von E. J ä g e r und H. F a u l und aus dem Mittelwert des Argongehaltes der vorliegenden Arbeit das $\frac{Ar}{40_K}$ -Verhältnis, so ergibt sich der Wert $\frac{Ar}{40_K} = 1{,}37.10^{-3}$

Mit diesem Wert ergibt sich ein Durchschnittswert für das Alter von $22{,}9.10^6$ Jahren, während der Mittelwert aus den Einzelbestimmungen bei $41{,}7.10^6$ Jahren liegt. - Bei all diesen Berechnungen sind die Ergebnisse der Probe B (s. Tabelle 7) außer acht gelassen worden, da sie ohnehin zu stark von den anderen Werten abweichen. -

8.5 Diskussion des gefundenen Alters der Proben des Mont-Blanc-Tunnels.

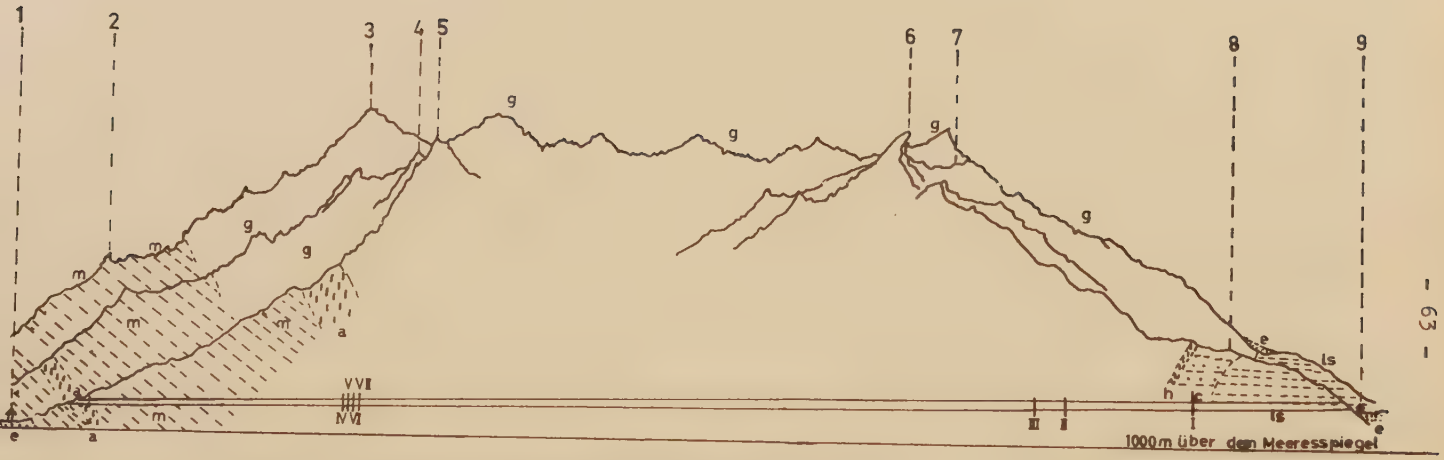
Der Mont-Blanc-Tunnel, der Frankreich mit Italien verbindet, reicht von Chamonix bis Entrèves und verläuft von Nordwest nach Südost. Der Tunneleingang bei Chamonix liegt 1274 m über N.N., der bei Entrèves 1381 m über N.N.. Der Tunnel führt nicht unter dem höchsten Berg des Mont-Blanc-Massivs, dem 4810 m hohen Mont-Blanc, sondern unter dem etwa 1000 m tieferen Aiguille du Midi (3845 m) hindurch.

Die Skizze IV zeigt ein vereinfachtes Profil durch den Mont-Blanc nach L. D u p a r c und L. M r a z e c (55). Der Übersichtlichkeit halber sind in der Skizze einige markante Berge und Orte nur mit Ziffern bezeichnet worden, wobei die Ziffern folgende Bedeutung haben:

1	Pélerins	(1047)
2	Aiguille à Borchard	(2676)
3	Aiguille Verte	(4127)
4	Aiguille du Plan	(3673)
5	Aiguille du Midi	(3845)
6	Aiguille du Gèant	(4014)
7	Aiguille Marbrées	(3541)
8	Mont Fréty	(2175)
9	Entrèves	(1300)

- Die Zahlen in Klammern geben die Höhe der benannten Punkte in Metern an. -

In dieses Profil ist nach den obigen Angaben der ungefähre Verlauf des Tunnels eingezeichnet. Die römischen Ziffern bezeichnen die Standorte der Probenahme und entsprechen den Ziffern der Tabelle 8.



Skizze IV. Schnitt vom Tal von Chamonix zum Tal Ferret (Italien).

a = Amphibolit

g = Granit

ls = schieferhaltiger Lias

lc = kalkhaltiger Lias

h = kohlenhaltig

m = granulitischer Glimmerschiefer

e = Quaternäre Geröllablagerung

Das Mont-Blanc-Massiv wird neben den Massiven des Mercantour, Pelvoux, Belledonne, Aiguilles-Rouges, Aar und Gotthard zu den autochthonen Zentralmassiven gerechnet (55, 88,89,90). Im Laufe geologischer Zeiten ist das Mont-Blanc-Massiv mehrfach gefaltet worden. L. D u p a r c und L. M r a z e c (55) sprechen von drei Faltungen: "... Die erste Faltung liegt in der Carbonzeit, die zweite liegt vor dem Trias, die dritte, die wichtigste, ist die eigentliche alpine Faltung." Über die alpine Faltung schreibt W. v. S e i d l i t z (89): "... Die Hauptfaltung hat demnach vom jüngsten Eozän bis in die Miozänzeit gedauert. Die jüngere Heraushebung des Alpenstockes, als Ganzes, setzte sich bis ins Pliozän und Diluvium fort." Als Gesteinsmaterial gibt O. W i l c k e n s (90) für die Zentralmassive Gneise, Glimmerschiefer, Amphibolite und in die kristallinen Schiefer eingedrungene Eruptivgesteine, vorwiegend Granite, an. W. v. S e i d l i t z (89) schreibt hierzu: "... Das Gesteinsmaterial dieser Zentralmassive ist vorwiegend ein stark schiefriger Granitgneis, der als Protogin bezeichnet wird und zum Teil einen stark plattigen Zerfall zeigt, wodurch die Nadelgräte (Aiguilles) des Mont-Blanc-Gebietes ihre Erklärung finden." Auch L. D u p a r c und L. M r a z e c (55) berichten in ihrer Arbeit von den genannten Gesteinen. D. K r u m m e n a c h e r und J. E. E v e r n d e n (25) schreiben: "... Dieses Massiv wird vom Mont-Blanc-Granit (Protogin) gebildet, der in eine kristallo-

phyle Serie desselben Typs wie die der Aiguilles-Rouges-Serie eindringt. Dieser Granit wird allgemein als spätherzynisch angesehen. In der Tat zeigen einerseits L. D u p a r c und L. M r a z e c das Vorkommen von Protogin-Elementen in den Spalten des Lias auf und ziehen die Aufmerksamkeit auf das regelmäßige Fehlen dieser Elemente in den permo-carbonischen Sedimenten; andererseits erlauben viele Gründe den zentralen Granit des Aar, dem P. E u g s t e r (1951) und F. S i g r i s t (1947) ein Alter zwischen oberem Carbon und unterem Perm zuweisen, dem Mont-Blanc-Granit zu vergleichen." Für eine Probe des Mont-Blanc-Granits finden die genannten Autoren (25) ein Alter von 41 ± 1.10^6 Jahren, was sie selbst für zu jung halten. Sie bemerken hierzu: "... Das erschlossene Alter (mittleres Eozän) überrascht nicht. So haben auch E. J ä g e r und H. F a u l (1959) bei der Datierung dreier Proben von Aar-Granit als jeweiliges Alter 75 M.a. (par K/A) und 77 M.a. (par Rb/Sr); 78 M.a. (par K/A) (Crétacé supérieur); 23 M.a. (par K/A) (Miocène inférieur) gefunden. Diese Resultate zeigen, daß der Granit des Mont-Blanc und der des Aar durch die Orogenese der Alpen stark verändert wurden, viel mehr als das Aiguilles-Rouges-Massiv. Es scheint sehr wohl, daß man in diesem Falle die Wirkungen einer alpinen Orogenese nicht leugnen kann." Zu den angegebenen Werten von E. J ä g e r und H. F a u l sei aus deren Arbeit (24) zitiert: "... Der zentrale Aar-Granit (A2) enthält nur olivgrünen Glimmer und gibt ein K-Ar-Alter von 23 m.y..

Dieses Ergebnis mag zeigen, daß der braune Glimmer des Mittagfluh-Granits (A3) viel älter ist als das gemessene Alter der Probe (77 m.y.), und daß zur Zeit der alpinen Orogenese ein Teil des braunen Glimmers in grünen Glimmer mit nahezu vollständigem Verlust des Argons rekristallisierte."
Das in der Tabelle 11 zusammengestellte Alter für die Proben aus dem Mont-Blanc-Tunnel liegt zwischen 117 und 176 Millionen Jahren. Diese Ergebnisse unterscheiden sich sehr von denen der vorstehend zitierten Arbeiten (24,25). Als Ursache kann man allgemein die gleichen Gründe angeben, die bei den Proben des Simplontunnels auf Seite 60 erwähnt worden sind. Auch in diesem Falle handelt es sich um Gesteinsbruchstücke, während die oben erwähnten Autoren Mikroklin (25) bzw. Glimmer (24) verwendet haben. Ebenso ist ein großer Unterschied im gefundenen Kaliumgehalt zu beobachten.
Bei den Proben I bis III der Tabelle 11, die von der italienischen Tunnelseite stammen, kann man eine systematische Zunahme des Alters feststellen. Diesen systematischen Gang bis zu einem gewissen Maximalwert sollte man eigentlich erwarten, da man bei einem Tunnelstich von den jüngeren Sedimentschichten schließlich in die Formation des Grundgebirges vordringt. In dem Profil (Skizze IV) bezeichnen L. D u p a r c und L. M r a z e c (55) den Bereich für den Standort der Probe I mit "Lias Calcaire", d. h. wir befinden uns hier in der liassischen Formation. Das Alter von 117 Millionen Jahren ist dafür zu gering.

Bei den Proben II und III sollte man eigentlich annähernd gleiches Alter finden, da ihre Standorte dicht zusammen liegen. Ihre Unterschiede sind wohl in der Hauptsache auf die Inhomogenität der Probestücke zurückzuführen. Für die Proben IV bis VII läßt sich das Gleiche sagen wie für die Proben II und III.
Um die Annahme, der Zunahme des Alters mit dem Vortreiben des Tunnels, einwandfrei klären zu können, sind systematische Untersuchungen an vielen Proben erforderlich. Hierzu muß auch eine systematische, über den ganzen Tunnel verteilte, Probenahme durchgeführt werden. Außerdem wäre erforderlich, daß bei allen Proben ausgesuchte Mineralstücke verwendet werden. Eine solche systematische Untersuchung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da der Tunnel sich noch im Bau befindet und die Beschaffung der Proben große Schwierigkeiten bereitet hat.
Wenn man den Graniten des Mont-Blanc geologisch ein spätherzynisches Alter zuschreibt, so sind selbst die höchsten Altersangaben (176 M.a.) dieser Arbeit noch zu niedrig. Den Hauptgrund für diese Differenz zwischen den geologischen Alterswerten und denen dieser Untersuchung darf man im Argonverlust, infolge geologischer Einflüsse - Metamorphose, Druck u.s.w. -, erblicken. So berichten K r u m m e n a c h e r und E v e r n d e n (25): "... Der Biotit ist gewalzt und fast vollständig in Chlorit umgewandelt, einem Mineral, das im ganzen Gestein verbreitet

ist. Der porphyroblastische Mikroklin wird von einem Mosaik kleiner Elemente, die durch Quarz neuer Formation verbunden sind, gebildet." Ebenso geben E. J ä g e r und H. F a u l (24) an,daß der braune Glimmer teilweise zu grünem Glimmer rekristallisiert ist. W. v. S e i d l i t z (89) schreibt: "... Im alpinen Gebiet sind bemerkenswert die kristallinen Schiefer des Wallis und die zum Teil durch den Gebirgsdruck geschieferten Granite (Protogin) in den alten Zentralmassiven (Mont-Blanc, Berner Oberland, und Gotthardgebiet)."
Auf Grund der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse, möchte ich mich der Ansicht von K r u m m e n a c h e r und E v e r n d e n (25) anschließen, die aus ihren Untersuchungen folgern: "... Die Resultate von E. J ä g e r und H. F a u l (1959), von G. P a n g a u d und Mitarbeitern (1957), sowie unsere Resultate heben schon die Fülle von Problemen hervor, an denen sich die geochronometrischen Forschungen in den Alpen stoßen werden. Die einzelnen gewonnenen Ergebnisse könnten, in den alten metamorphen Sockeln des Alpenbogens in der Schweiz, auf das Vorhandensein von Spuren von drei verschiedenen Ereignissen hinweisen: das erste, um 340 M.a. (Viséo-Namurien, generelle Bildung der großen metamorphen Serien: Grand-Paradis und ähnliche, Aiguilles-Rouges und Aar (?)); das zweite, um 250 M.a. (Perm - oberes Carbon, eindringende Granite besonders Mont-Blanc (?), Vallorcine (?), Tödi, Aar, Baveno, Orfano (E. J ä g e r und H. F a u l (1959)), Grandes-

Rousses); das dritte, Tertiär (mehr oder weniger betonter alpiner Metamorphismus). Weitere Messungen und die Anwendung verschiedener geochronometrischer Methoden werden es erlauben, diese Probleme zufriedenstellend zu lösen. Es ist übrigens vorauszusehen, daß jede Methode ein anderes Resultat ergeben wird, von denen jedes eine besondere Bedeutung haben wird: die Pb-Methoden werden annähernd das Alter der Gesteinsbildung selbst ergeben, und die Rb/Sr- und K/A-Methoden werden eine Reihe von Resultaten ergeben, die zwischen den durch die Pb-Methode erhaltenen Altern und den Altern der Ereignisse liegen, die das Gestein nach seiner Bildung verändern."

9. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird das Alter einiger Proben aus dem Simplontunnel und aus dem Mont-Blanc-Tunnel nach der Kalium-Argon-Methode bestimmt. Es wird eine einfache Apparatur, die zur Argonbestimmung entwickelt worden ist, beschrieben. In dieser Apparatur wird das Gasgemisch durch Erhitzen des Gesteins auf 1200° bis 1300° C aus diesem ausgetrieben. Die Begleitgase werden bei 600° C an Calcium gebunden, die Edelgase werden durch Adsorption an Kohle bei tiefer Temperatur getrennt.
Die Kaliumanalyse wird nach der Methode von W i t t i g mit Kalignost durchgeführt. Um die Genauigkeit der Kalignost-Methode zu prüfen, werden zum Vergleich Kaliumbestimmungen mit Hilfe der γ-Spektroskopie durchgeführt, die Ergebnisse der beiden Methoden werden verglichen.
Das gefundene Alter - Simplon 27 bis 56 Millionen Jahre, Mont-Blanc 117 bis 176 Millionen Jahre - wird sowohl mit geologischen Altersangaben, als auch mit Alterswerten, die andere Autoren nach verschiedenen radioaktiven Methoden gefunden haben, verglichen und diskutiert. Ebenso erfolgt eine Diskussion der Fehlerquellen der Kalium-Argon-Methode.

10. Literaturverzeichnis.

1. H. Faul:
Nuclear Geology,
3. Auflage 1957,
John Wiley & Sons, Inc., New York,
Chapman & Hall, Limited, London.
2. G. Friedländer u. J. W. Kennedy:
Lehrbuch der Kern- und Radiochemie,
Verlag K. Thiemig, München 1962.
3. H. Remy:
Lehrbuch der anorganischen Chemie,
Bd. II, 11. Auflage,
Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K-G,
Leipzig 1961.
4. J. J. Thomson:
Philos. Mag., 10 (6), S. 584 (1905).
5. W. R. Smithe, A. Hemmendinger:
Phys. Rev., 51 (2), S. 178 (1937).
6. L. W. Alvarez:
Phys. Rev., 52 (2), S. 134 (1937).
7. C. F. v. Weizsäcker:
Physikalische Zeitschr., 38, S. 623 (1937).
8. A. Bramley:
Science (New York), 86, S. 424 (1937).
9. E. Bleuler, M. Gabriel:
Helv. physika Acta, 20, S. 67 (1947).
10. G. A. Sawayer, M. L. Wiedenbeck:
Phys. Rev., 76 (2), S. 1535 (1949).
79 (2), S. 490 (1950).
11. E. K. Gerling, T. G. Pawlow:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 77, S. 85 (1951).
12. E. K. Gerling und Mitarbeiter:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 86, S. 593 (1953).
13. K. Fritze, F. Straßmann:
Naturwiss., 22, S. 522 (1952).

14. F. Smith, W. Gentner:
Geochim. Cosmochim. Acta (London), 1, S. 22 (1950).
15. G. J. Wasserburg, R. J. Hayden, K. J. Jensen:
Geochim. Cosmochim. Acta (London),10, S. 153 (1956).
16. W. Gentner, F. Jensen, K. R. Mehnert:
Z. Naturforschung, 9a, S. 176 (1954).
17. J. L. Lipson:
Geochim. Cosmochim. Acta (London),10, S. 149 (1956).
18. R. E. Folinsbee, J. Lipson, J. H. Reynolds:
Geochim. Cosmochim Acta (London),10, S. 60 (1956).
19. W. Gentner, W. Kley:
Z. Naturforschung, 10a, S. 832 (1955).
20. W. Noddack, G. Zeitler:
Z. Elektrochemie, 58/8, S. 643 (1954).
21. H. Wänke, H. König:
Z. Naturforschung, 14a, S. 860 (1959).
22. K. Goebel, P. Schmidlin, J. Zähringer:
Z. Naturforschung, 14a, S. 996 (1959).
23. H. Faul, H. Thomas:
Bull. Soc. Amer., Vol. 70, S. 1601 (1959).
24. E. Jäger, H. Faul:
Bull. Soc. Amer., Vol. 70, S. 1553 (1959).
25. D. Krummenacher, J. E. Evernden:
Bull. suisse de Min. et Pétr.
Vol. 40/2, S. 267 (1960).
26. W. Gentner, J. Zähringer:
Z. Naturforschung, 14a, S. 686 (1959).
15a, S. 93 (1960).
27. R. J. Hayden, J. P. Wehrenberg:
J. Geology, Vol. 68/1, S. 94 (1960).
28. P. M. Hurley, A. J. Boucot, A. L. Albee, H. Faul,
W. H. Pinson und H. W. Fairbairn:
Bull. Geolog. Soc. Amer., Vol. 70, S. 947 (1959).
29. F. D. Eckelmann, J. L. Kulp, L. Long:
Bull. Geolog. Soc. Amer., Vol. 70, S. 1761 (1959).

30. H. Baadsgaard, R. E. Folinsbee, J. Lipson:
Bull. Geolog. Soc. Amer. Vol. 70, S. 1564 (1959).
31. A. A. Polkanow, E. K. Gerling:
Transact. Amer. Geophysical Union, Vol. 39,
S. 713 (1958).
32. L. T. Aldrich, G. W. Wetherill, G. L. Davis
und G. R. Tilton:
Transact. Amer. Geophysical Union, Vol. 39,
S. 1124 (1958).
33. J. Geiss, D. C. Hess:
Astrophysical Journal 127, S. 224 (1958).
34. A. Ja. Krylow, Ju. I. Scilin:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR 129, S. 642 (1959),
C. 1960, S. 12961.
35. H.J. Lippolt:
Dissertation, Naturwiss.-Mathem. Fakultät
Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg (1961).
36. F. Soddy:
Proc. Royl. Soc. 76, Serie A, S. 429 (1906).
37. W. Ramsay:
Ann. Chim. Phys., 13 (7), S. 450 (1898).
38. R. Brandt:
Z. Angew. Chem. 27, S. 424 (1914).
39. Ad. Sieverts, R. Brandt:
Z. Angew. Chem. 29, S. 402 (1916).
40. Mc Leod:
Phil. Mag., 48, S. 110 (1874).
41. G. Zeitler:
Diplomarbeit, Staatl Forschungsinstitut
für Geochemie, Bamberg (1954).
42. J. D'Ans, E. Lax:
Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
2. Auflage, Springer-Verlag,
Berlin - Göttingen - Heidelberg (1949).

43. G. Wittig und Mitarbeiter:
Z. Angew. Chem. 62, S. 231 (1950).
44. P. Raff, W. Broz:
Z. f. Anal. Chem. 133, S. 241 (1952).
45. W. Rüdorf, H. Zannier:
Z. f. Anal. Chem. 137, S. 1 (1952).
46. W. Rüdorf, H. Zannier:
Z. f. Anal. Chem. 140, S. 1 (1953).
47. M. Kohler:
Z. f. Anal. Chem. 138, S. 9 (1953).
48. A. O. Nier:
Phys. Rev., 77 (2), S. 789 (1950).
49. A. K. Brewer:
Phys. Rev., 55 (2), S. 669 (1939).
50. K. Siegbahn:
Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy,
North-Holland Publishing Company,
Amsterdam 1955.
51. H. Dreiheller:
Atompraxis, 8. Jahrgang, S. 304 (1962).
52. R. Plesch:
Atompraxis, 7. Jahrgang, S. 300 (1961).
53. K. Doerffel:
Beurteilung von Analysenverfahren und -Ergebnissen,
Springer-Verlag: Berlin - Göttingen - Heidelberg,
J. F. Bergmann, München 1962.
54. H. Schultze:
Ann. Physik 48 (4), S. 269 (1915).
55. L. Duparc, L. Mrazec:
Recherches géologiques et pétrographiques
sur le massif du Mont-Blanc,
Mém. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève, 33 (1898).
56. G. Zeitler:
Dissertation, Staatl. Forschungsinstitut für
Geochemie, Bamberg 1957.

57. J. H. Reynolds:
Geochim. et Cosmochim. Acta (London), 12, S. 177 (1957).
58. W. Gentner, R. Präg, F. Smits:
Z. Naturforschung, 8a, S. 216 (1953).
59. A. Ja. Krylow, Ju. I. Scilin:
Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser. 25, S. 56 (1960).
60. W. Gentner, W. Kley:
Geochim. et Cosmochim. Acta (London), 12, S. 323 (1957).
61. K. R. Mehnert:
Geochim. et Cosmochim. Acta (London), 14, S. 105 (1958).
62. J. E. Evernden, G. H. Curtis, R. W. Kister, J. Obradovich:
Amerc. J. of Science, 258, S. 583 (1960).
63. Ch. I. Amirchanow, Ss. B. Brandt, Je. N. Bartnitzki, Ss. A. Gassanow, W. Ss. Gurwitsch:
Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser. 24, Nr 3 S. 104 (1959).
64. Ch. I. Amirchanow, Ss. B. Brandt, Je. N. Bartnitzki:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 125, S. 1345 (1959).
65. W. Noddack, G. Zeitler:
Z. Elektrochemie 60, 9/10, S. 1195 (1956).
66. W. Gentner, W. Kley:
Geochim. et Cosmochim. Acta (London), 14, S. 98 (1958).
67. Ch. I. Amirchanow, Je. N. Bartnitzki, Ss. B. Brandt, G. W. Woitkewitsch:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 126, S. 160 (1959).
68. G. W. Wetherill, G. R. Tilton, G. L. Davis, L. T. Aldrich:
Geochim. et Cosmochim. Acta (London), 9, S. 292 (1956).
69. E. K. Gerling, I. M. Morosowa:
Geochemie, S. 615 (1958).

70. Ss. Ss. Ssardarow:
Geochemie, S. 193 (1957).
71. G. J. Wasserburg, R. J. Hayden:
Nat. Acad. Sci.- Nat. Res. Council, Publ. 1956
S. 131.
72. T. B. Karpinskaya:
Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser. 26, Nr. 8
S. 99 (1961).
72a. W. Noddack, G. Zeitler, P. Menge:
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.
64, S. 1033 (1960).
73. D. Krummenacher:
Persönliche Mitteilung.
74. L. T. Aldrich, A. O. Nier:
Phys. Rev., 74 (2), S. 876 (1948).
75. E. K. Gerling und Mitarbeiter:
Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 68, S. 553 (1949).
76. A. K. Mousuf:
Phys. Rev., 88, S. 150 (1952).
77. Großer Brockhaus:
Bd. 17, S. 422 (1934).
78. G. von dem Borne:
Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik 2, S.142.
79. H. Arndt:
Dissertation, Phil. Fakultät II. Sektion der
K. B. Ludwig-Maximilians-Universität
München 1914.
80. A. Rothpletz:
Z. d. Deutschen Geolog. Gesellschaft Bd. 64
Monatsberichte Nr. 2, S. 218.
81. E. Suess, A. Heim, Studer, W. Salomon:
s. bei C. Schmidt 84.
82. G. Klemm:
Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. Wiss. Berlin,
S. 46 (1904).
83. A. Rothpletz:
Neues Jahrb. d. Min. 1914, II, 381, S. 132

84. C. Schmidt:
Eclogae geologicae Helvetiae IX, S. 484 (1907).
85. C. Schmidt:
Neues Jahrb. d. Min. 1910, I, 381, S. 91.
86. St. Miholić, P. K. Karmalkar:
"Determination of Geologic Age of Igneous Rocks by the "Lead"-Method."
Zagreb, Croatia, Yugoslavia, J. Vr. Univ., Vol. 1, (1957).
87. S. Deutsch, E. Picciotto:
Experientia 14, S. 128 (1958).
88. C. Chr. Beringer, H. Murawski:
Geologisches Wörterbuch.
4. umgearbeitete u. erweiterte Auflage,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1957).
89. W. v. Seidlitz:
Entstehen und Vergehen der Alpen.
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, (1926).
90. O. Wilckens:
Allgemeine Gebirgskunde.
Verlag: Gustav Fischer, Jena (1919).

Die praktische Arbeit ist im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg in der Zeit vom Juli 1960 bis zum März 1963 durchgeführt worden.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Noddack möchte ich an dieser Stelle für das Thema der Arbeit, für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel zur Durchführung derselben, sowie für viele Hinweise und Ratschläge herzlich danken.

Für die Proben aus dem Simplontunnel sei der Schweizerischen Eidgenössischen Eisenbahngesellschaft und Herrn Professor Dr. A. Bersier, Lausanne, gedankt. Den Tunnelbau-Gesellschaften des Mont-Blanc-Tunnels und Herrn Diplomchemiker H. Opitz danke ich für die Beschaffung der Proben aus dem Mont-Blanc-Tunnel.

11. Lebenslauf.

Am 13. Oktober 1928 wurde ich, Pius Menge, als Sohn des Lehrers Paul Menge und dessen Ehefrau Laura, geborene Eckhard, in Hüpstedt, Kreis Mühlhausen i. Thür. geboren.

Von Ostern 1935 bis Ostern 1939 besuchte ich die Volksschule in meinem Heimatort und anschließend die Oberschule in Dingelstädt/Eichsfeld. Von Januar 1944 bis April 1945 war ich als Luftwaffenhelfer im Kriegseinsatz. Im April 1945 geriet ich in amerikanische Gefangenschaft, aus der ich Ende Juni 1945 entlassen wurde. Ab August 1945 besuchte ich wieder die Oberschule für Jungen in Dingelstädt/Eichsfeld, an der ich am 9. 7. 1947 die Reifeprüfung ablegte.

In der Zeit von November 1947 bis zum November 1950 war ich als Schulhelfer tätig.

Im Winter-Semester 1950/51 begann ich mein Studium an der Hochschule Bamberg. Im Juli 1954 legte ich an der Hochschule Bamberg das Diplom-Chemiker-Vorexamen ab. Seit dem Winter-Semester 1954/55 studiere ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen, an der ich im Juli 1958 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ablegte.

Von August 1958 bis Juli 1960 habe ich im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie

in Bamberg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W. Noddack meine Diplomarbeit ausgeführt. Im Juli 1960 begann ich im gleichen Institut unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W. Noddack die vorstehende Arbeit.

Ich versichere, daß ich diese Arbeit, abgesehen von den Ratschlägen von Herrn Professor Dr. W. Noddack, selbständig durchgeführt habe.

Bamberg, den 1. Juni 1963

Otto Merz

Fotodruck

— Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 —